

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Philippe GROSBORNE

INGÉNIEUR E. N. S. C. P. ET E. N. S. P. M.

Première thèse

Contribution à l'étude de l'oxydation des éthers en phase liquide par l'oxygène

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 29 mai 1967 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LAFFITTE	Président
	J. E. DUBOIS.	} Examineurs
	L. SAJUS.	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Philippe GROSBORNE

INGÉNIEUR E. N. S. C. P. ET E. N. S. P. M.

Première thèse

Contribution à l'étude de l'oxydation des éthers en phase liquide par l'oxygène



Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 29 mai 1967 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LAFFITTE	<i>Président</i>
	J. E. DUBOIS.	} <i>Examineurs</i>
	L. SAJUS.	

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	BROSSEL	T Physique atomique	THIRY	T Mécanique céleste
PREVOST	T Chimie organique	BUSER	T Physiologie comparée	ABELES	T Physique SPCN
WYART	T Minéralogie et cristallographie	CAMUS	T Physiologie végétale	AMAT	T Thermodynamique
TEISSIER	T Zoologie	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie	BALKANSKI	Physique M. P. C. 1
AUGER	T Physique quantique et relativité	POSSOMPES	T Zoologie	LE CORRE	T Electricité
MONNIER	T Physiologie générale	PULLMANN	T Chimie quantique	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité
PIVETEAU	T Paléontologie	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité	ECHALIER	Biologie animale CPEM
ROCARD	T Physique E. N. S.	VILLE	T Econométrie	BARRAUD	T Physique CPEM
CARTAN	T Mathématiques E. N. S.	FREYMANN	T Recherches physiques	DARS	Géologie structurale et appliquée
LAFFITTE	T Chimie générale	ROLLET	T Chimie minérale	CAMEFORT	Botanique (agrégation)
N. . .	T Géométrie supérieure	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
COULOMB	T Physique du globe	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes	SIGWALT	Chimie SPCN
CHRETIEN	T Chimie minérale	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	BLAQUIERE	Automatique
BOCQUET	T Zoologie	LUCAS G.	T Géologie	BARUCH	Physique propédeutique
KASTLER	T Physique E. N. S.	ALLARD	T Chimie physique	ARNOUS	T Physique théorique
EPHROSSI	T Biologie végétale CPEM	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	SLONINSKY	Génétique
GAUTHERET	T Recherches physiques	RICARD	T Météorologie	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutique
LUCAS R.	T Biologie	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
THOMAS A.	T Physique enseignement	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	BROUSSE	T Mécanique théorique
MORAND	T Physique CPEM	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ROSCH	T Astronomie
SOLEILLET	T Mécanique expérimentale des fluides	MONOD	T Chimie du métabolisme	GUY	T Physique expérimentale
FORTIER	T Biologie maritime	BRUN	T Mécanique des fluides I	LAZARD	T Mathématiques MPC
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	MOREL P.	Physique MPC
GALLIEN	T Embryologie	Mme LELONG	T Mathématiques II E. N. S.	ARSAC	Programmation
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique	BELLAIR	T Géologie S. P. C. N.	LEFEBVRE	T Chimie MPC
THELLIER	T Physique du globe	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	BOK	Physique fondamentale
PONCIN	T Mécanique générale	Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique	CHAPEVILLE	Biochimie
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	FRANC	T Biologie animale CPEM	BENOIT	Physique CPEM
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	SCHNELL	T Botanique tropicale	RIO	Chimie CPEM
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	JAUZEIN	Géologie ENS
CUVILLIER	T Microphysiologie	ACHER	T Chimie biologique	PREVOST G.	Biologie cellulaire
TRILLAT	Microscopie et diffraction électronique	BAUDOUIN	T Biologie animale CPEM	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	Mme CHARNIAUX-	Evolution des êtres organisés
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	COTTON	Chimie CPEM
DESTOUCHES	T Théorie physique	BOUREAU	T Botanique	Mlle FICINI	Astronomie
AMIEL	T Chimie générale	CURIE D.	Physique MGP	LEQUEUX	Physique atomique
J. P. MATHIEU	T Physique optique	DURAND DELGA	T Géologie	COHEN TANNOUDJI	T Mathématiques
COUTEAUX	T Cytologie	HELLER	T Physiologie végétale	HERVE	T Astrophysique
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie	TORTRAT	T Calcul des probabilités	Mme PECKER-	Physique PC
FELDMANN	T Biologie végétale marine	CAILLEUX	T Géologie SPCN	WIMEL	Biologie animale SPCN
JOST	T Physiologie comparée	MAGNAN	T Physique électricité	DURAND Michel	Physiologie
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	PASCAUD	Biologie animale CPEM
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	Mme CHOQUET-	T Mécanique analytique et mécanique céleste	Mme PETIT	Electricité
CHOUARD	T Physiologie végétale	BRUHAT	T Physiologie générale	CAGNAC	Physique nucléaire
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	Mlle VEIL	T Microbiologie	FALK-VAIRANT	T Mathématiques
BRELOT	T Analyse supérieure	LWOFF	T Mécanique physique et expérimentale	KRASNER	T Statistiques
EICHHORN	T Botanique	SIESTRUNCK	T Mécanique théorique	BENZECRI	Physique M. G. P.
BENARD	T Chimie appliquée	CABANNES	T Géographie physique et géologie dynamique	VINH MAU	Physique CPEM
DUGUE	T Statistique mathématique	CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique	DUQUESNES	Physique CPEM
SOULAIRAC	T Psychophysique	COMOLET	T Mécanique des fluides	SCHUTZENBERGER	T Programmation
KIRRMANN	T Théories chimiques	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	TREMILLON	Chimie MPC
CHADEFAUD	T Botanique	HOUILLOIN	T Biologie animale	FAYARD	Chimie MPC
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	OLIVIER	T Anthropologie	BUVET	Chimie CPEM
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	SAMUEL	T Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)	AUTHIER	Minéralogie et cristallographie
DEVILLERS	T Anatomie comparée	DE POSSEL	T Analyse numérique	BONNEPILLE	Electrotechnique
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CHARLOT	T Chimie analytique	Mme PUISEUX DAO	Biologie végétale
FRANCON	T Physique SPCN	CHATELET	T Chimie CPEM	BERGER	T Géométrie supérieure
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	MATTLER	T Physique SPCN	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
GODEMENT	T Mathématiques MGP	AUBON	T Géologie	DEDONDER	T Biologie cellulaire
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique	Mme BENOIT-	T Physique nucléaire et radioactivité	DUFOUR	T Electronique I. U. T.
ROCH	T Géologie	GUEUTAL	Biologie végétale marine	SCHAAL	Chimie CPEM
SCHATZMANN	T Astrophysique	BOUGIS	Villefranche s/mer	BAUCHOT	Anatomie comparée
TERMIER	T Géologie générale	RIGAUDY	T Chimie SPCN	LANCE	BV CPEM
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	COLLONGUES	T Chimie appliquée	GIRAUD	Botanique E. N. S.
LENNUIER	T Physique M. G. P.	DUBERT	Biochimie	HULIN	Physique PC
ROUTHIER	T Géologie appliquée	NOZIERES	T Physique fondamentale	VIGIER	Génétique
Mme TONNELAT	T Physique théorique	CADIOT	Chimie organique	GUERN	Biologie végétale
DXMIER	T Mathématiques M. P. C.	IVANOFF	T Chimie organique	SLODZIAN	Physique CPEM
SOUCHAY	T Chimie générale	FRANCOIS	T Océanographie physique	LACOMBE	Logique mathématique
AIGRAIN	T Electrotechnique	TALBOT	Zoologie	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
BRUSSET	T Chimie systématique	Mme NOUGAREDE	Génie chimique	ARVIEU	Physique CPEM
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	BRUHAT	Botanique	TAXI	B. A. CPEM
Mme CHAIX	T Chimie biologique	FOURNET	T Mathématiques MPC	COLLENOT	B. A. CPEM
Mme HUREL-PY	T Biologie végétale CPEM	DEHEUVELS	Electricité générale	BASSIER	Chimie propédeutique
PANNETIER	T Chimie générale I	FURON	T Mathématiques propédeutique	BADOUAL	Electronique I. U. T.
NORMANT	T Synthèse organique	Mme GANS	T Géologie SPCN	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
YVON	T Théories physiques	GENEVES	T Génétique		
COTTE	T Physique électricité	HUPE	Biologie végétale CPEM		
DUBOIS J. E.	T Chimie organique physique	HOLLANDE	T Pétrographie		
LAMOTTE	T Chimie organique physique	LIONS	T Biologie générale		
OLMER	T Zoologie E. N. S.	MAITTE	T Analyse numérique		
GAUTHIER	T Energétique générale	NICOLAS	T Chimie organique		
BARCHEWITZ	T Mécanique appliquée	PANIGEL	Géologie appliquée		
	T Chimie physique	RAVIER	Biologie générale		
		MOREL F.	T Pétrographie		
		ROSEAU	T Physiologie comparée		
		ROUBINE	T Mécanique théorique des fluides		
		SILBER	T Electronique E. S. E.		
		UEBERSFELD	T Chimie CPEM		
			T Electronique		

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN

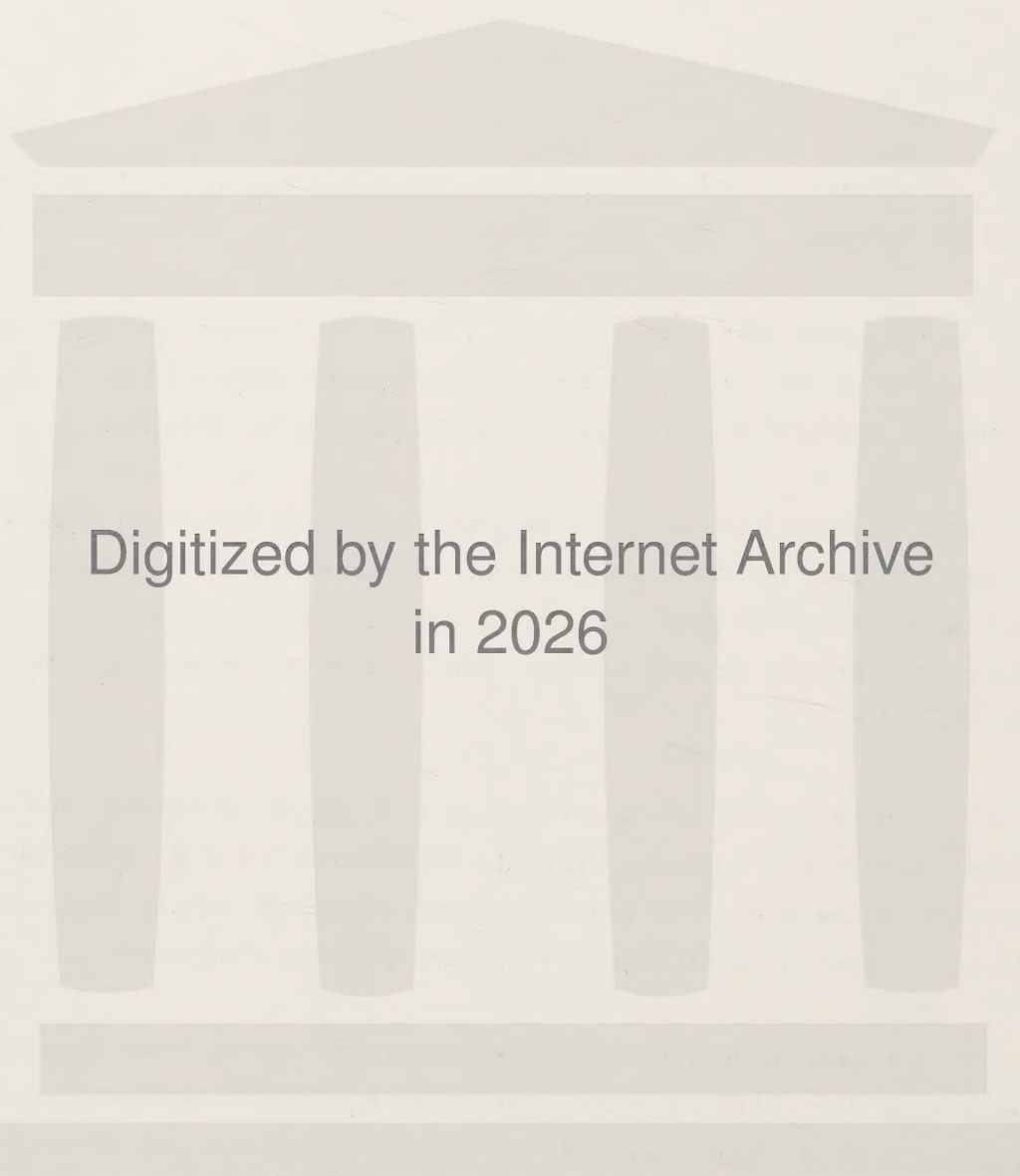
Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur LAFFITTE qui a bien voulu présider ce jury ainsi qu'à M. le Professeur DUBOIS et M. le Directeur SAJUS qui ont accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Je tiens à remercier M. NAVARRE, Président Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole, ainsi que M. COUSSEMANT, Directeur du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder.

J'adresse tout particulièrement à M. SAJUS, Directeur des Recherches Chimiques de Base à l'Institut Français du Pétrole, et à M. SEREE DE ROCH l'expression de ma très vive gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et la part si active qu'ils ont prise à son élaboration.

Je remercie également les ingénieurs et techniciens du laboratoire d'oxydation et des différents services ainsi que tous mes camarades de thèse pour leurs conseils, leurs suggestions et leur sympathie qui m'ont été des plus précieux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549028_0025

SOMMAIRE

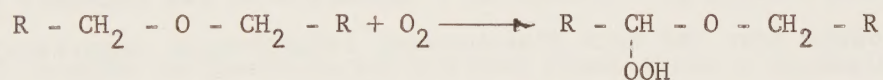
Pages

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - OXYDATION DU TETRAHYDROFURANNE</u>	3
I-1. Appareillage et conditions opératoires	3
I-2. Résultats expérimentaux	4
I-21. Influence de la pression d'oxygène	6
I-22. Influence de la vitesse d'initiation	6
I-23. Influence de la concentration en tétrahydrofuranne	6
I-24. Influence de la température	8
I-3. Interprétation des résultats ; mécanisme	9
I-4. Hydroperoxyde de tétrahydrofuranne	12
<u>CHAPITRE II - EXTENSION DU MECANISME A DES ETHERS DE STRUCTURES DIFFERENTES</u>	16
II-1. Résultats expérimentaux	17
II-2. Interprétation des résultats	18

<u>CHAPITRE III - DETERMINATION DES CONSTANTES CINETIQUES PAR LA</u> <u>METHODE DES COOXYDATIONS</u>	23
III-1. Principe de la méthode des cooxydations	23
III-2. Résultats expérimentaux	26
III-3. Interprétation des résultats	29
III-31. Détermination des constantes k_p et k_t des éthers	29
III-32. Réactivités relatives des éthers	31
 <u>CHAPITRE IV - DISCUSSION ET COHERENCE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS</u> <u>RELATIFS A L'OXYDATION DES ETHERS</u>	 33
IV-1. Données thermodynamiques	33
IV-2. Cohérence des résultats	36
 <u>CHAPITRE V - OXYDATION DES POLYETHERS</u>	 38
V-1. Généralités	38
V-2. Etude cinétique en vitesse initiale	40
V-21. Résultats expérimentaux	40
V-22. Interprétation des résultats, mécanisme	46
V-3. Etude de la dégradation des polyéthers par oxydation	57
V-31. Généralités et conditions opératoires	57
V-32. Mise en évidence du phénomène	58
V-33. Etude quantitative de la dégradation	60
 <u>CONCLUSION</u>	 63
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	65

INTRODUCTION

La formation de produits peroxydiques par autoxydation des éthers durant leur stockage a été mise en évidence depuis longtemps, en particulier dans le cas de l'éther éthylique (1). De nombreux travaux (2, 3, 4, 5), ayant pour objet l'étude des produits formés lors de l'oxydation des éthers, ont été publiés depuis une trentaine d'années. Leurs auteurs ont montré que dans la plupart des cas, l'oxydation des éthers en phase liquide par l'oxygène moléculaire conduit à la formation, en tant que produit primaire, d'un hydroperoxyde sur l'atome de carbone en α de l'atome d'oxygène de l'éther, selon la réaction globale :



Une étude cinétique de cette réaction, réalisée dans le cas de l'éther benzylique (6), a montré que l'oxydation de cet éther s'effectue selon le mécanisme en chaînes par radicaux libres déjà représentatif de l'oxydation des hydrocarbures (7).

Dans le cas de polyéthers, l'oxydation est particulièrement importante car elle conduit à leur dégradation, objet de quelques publications ; les auteurs s'accordent pour conclure que le produit primaire est

un α -hydroperoxyde formé par un mécanisme d'oxydation en chaînes par radicaux libres (8, 9, 10).

Une partie de ce travail, ayant pour objet de préciser le mécanisme de l'oxydation des éthers en phase liquide par l'oxygène moléculaire, a été effectuée sur le tetrahydrofuranne, par une étude cinétique détaillée.

Le mécanisme de l'oxydation a été ensuite étendu à des éthers de structures différentes. La détermination des constantes cinétiques relatives à ces éthers a permis de mettre en évidence l'influence de la structure hydrocarbonée sur l'oxydabilité.

La cooxydation (11) des éthers deux à deux et également la cooxydation d'un éther avec un hydrocarbure de référence ont conduit à la détermination d'une valeur approchée des constantes de recombinaison des radicaux peroxydiques et à l'établissement d'une échelle de réactivité des éthers étudiés.

Enfin, l'étude a été étendue au cas des polyéthers et un mécanisme faisant intervenir des étapes de propagation interne a été proposé ; la dégradation qui résulte de l'oxydation de ces composés a été mise en évidence pour des taux d'avancement relativement importants.

CHAPITRE I

OXYDATION DU TETRAHYDROFURANNE

I-1. APPAREILLAGE ET CONDITIONS OPERATOIRES

L'appareil d'oxydation (11) est composé d'un réacteur en verre "pyrex" à double paroi relié à un manomètre différentiel à mercure et à une burette étalonnée contenant l'oxygène. Le réacteur et la burette sont maintenus à température constante par circulation d'un liquide thermostatique. Un barreau magnétique assure une agitation efficace des réactifs dans le réacteur.

L'oxygène moléculaire est utilisé comme agent d'oxydation ; la quantité consommée est remplacée dans la burette par introduction d'un volume égal de phtalate de butyle, de manière à opérer à pression constante.

Ce dispositif permet de mesurer la quantité d'oxygène absorbé en fonction du temps.

L'oxydation du tétrahydrofuranne, en phase liquide, est réalisée à des températures voisines de 60°C et sous des pressions totales de

l'ordre de 1 000 mm de mercure, la pression partielle d'oxygène étant dans tous les cas supérieure à 300 mm de mercure.

La décomposition thermique de dérivés azonitriles dans le milieu réactionnel est utilisée comme source de radicaux libres capables d'amorcer la réaction d'oxydation en chaînes. Les générateurs de radicaux libres employés dans cette étude sont l'azodiisobutyronitrile (ADBN) et l'azodicyclohexanenitrile (ADCN) dont les vitesses de décomposition thermique sont connues (12) et ont respectivement pour valeurs :

$$(v_d)_{\text{ADBN}} = 3,68 \cdot 10^{15} e^{-\frac{31\,300}{RT}} [\text{ADBN}] \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(v_d)_{\text{ADCN}} = 5,24 \cdot 10^{16} e^{-\frac{35\,400}{RT}} [\text{ADCN}] \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le choix de l'un ou l'autre de ces composés dépend de la température à laquelle est effectuée l'oxydation : l'ADBN pour $45 \leq t^\circ\text{C} \leq 70$ et l'ADCN pour $80 \leq t^\circ\text{C} \leq 100$.

Dans le cas du tétrahydrofuranne, l'oxydation est conduite en présence d'ADBN entre 55 et 65°C.

I-2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le caractère radicalaire de l'oxydation a été mis en évidence par la sensibilité de la réaction aux générateurs de radicaux libres, qui en augmentent la vitesse, et aux inhibiteurs du type phénolique (α -naphtol) qui la réduisent.

Les radicaux libres provenant de la décomposition thermique de l'ADBN sont capables d'amorcer les réactions d'oxydation en chaînes avec un facteur d'efficacité e égal à 0,7 (12). En tenant également compte du fait que la décomposition d'une molécule d'ADBN donne naissance à deux radicaux, la vitesse d'initiation V_i se déduit de la vitesse de décomposition v_d par la relation :

$$V_i = 2 \times 0,7 \times v_d$$

Le produit primaire de l'oxydation du tétrahydrofuranne est l' α -hydroperoxyde (3, 13) :



Dans le but d'étudier la sélectivité de la réaction, l'oxydation a été poursuivie jusqu'à un taux d'avancement de 5 % (figure 1). La quantité d'hydroperoxyde formé est déterminée par des dosages iodométriques (14) d'oxygène actif effectués sur des échantillons prélevés en cours de réaction. On constate que l'oxygène absorbé est transformé quantitativement en oxygène peroxydique pour des taux d'avancement faibles et que la sélectivité de la réaction d'hydroperoxydation reste supérieure à 95 % jusqu'à un taux d'avancement de 5 %.

L'étude cinétique de la réaction a été réalisée en mesurant les vitesses initiales d'oxydation, les taux d'avancement étant limités à une valeur faible (0,5 %) pour pouvoir considérer comme constantes les concentrations des réactifs et éliminer l'influence éventuelle des produits.

Il a été vérifié que, dans les conditions opératoires utilisées, la vitesse d'autoxydation thermique du tétrahydrofuranne a une valeur négligeable devant la vitesse d'oxydation en présence d'ADBN.

Les différents paramètres pouvant modifier cette vitesse ont été étudiés successivement.

I-21. Influence de la pression d'oxygène

Des essais effectués à des pressions partielles d'oxygène comprises entre 300 et 700 mm de mercure ont montré que la vitesse d'oxydation est indépendante de la pression d'oxygène. On a constaté également que la vitesse de rotation du barreau magnétique qui assure l'agitation est suffisamment élevée (1 000 t/mn) et qu'elle ne limite pas la vitesse d'absorption de l'oxygène. Dans les conditions utilisées, la réaction est donc d'ordre 0 par rapport à la pression d'oxygène ainsi que cela est observé dans la plupart des autoxydations à partir d'une pression inférieure limite.

I-22. Influence de la vitesse d'initiation

On a vu que la vitesse d'initiation est proportionnelle à la concentration en ADBN. Les vitesses d'oxydation à 60°C du tétrahydrofurane pur en présence de quantités variables d'ADBN montrent que le rapport

$$\frac{V}{[\text{ADBN}]^{1/2}} \text{ garde une valeur constante (tableau I).}$$

I-23. Influence de la concentration en tétrahydrofurane

En se fixant la température (60°C) et la concentration en ADBN (0,06 mol.l⁻¹), on fait varier la concentration en tétrahydrofurane en le diluant par des solvants inertes vis-à-vis de l'oxygène : le benzène et l'orthodichlorobenzène. Les résultats obtenus (tableau II), en utilisant l'un ou l'autre solvant, montrent que la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la concentration en tétrahydrofurane.

- TABLEAU I -ORDRE PAR RAPPORT A L'ADBN

$t = 60^{\circ}\text{C}$; $[\text{THF}] = 12,3 \text{ mol.l}^{-1}$; $p = 1\,000 \text{ mm Hg}$

$[\text{ADBN}]$ mol.l^{-1}	$10^5 \cdot V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^4 \cdot \frac{V}{[\text{ADBN}]^{1/2}}$	longueur de chaînes $\lambda = \frac{V}{V_i}$
0,03	1,95	1,13	44
0,06	2,76	1,12	31
0,09	3,31	1,10	25
0,12	3,79	1,10	22

- TABLEAU II -ORDRE PAR RAPPORT AU TETRAHYDROFURANNE

$t = 60^{\circ}\text{C}$; $[\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$; $p = 1\,000 \text{ mm Hg}$

Solvant : benzène ou orthodichlorobenzène

$[\text{THF}]$ mol.l^{-1}	$10^5 \cdot V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^6 \cdot \frac{V}{[\text{THF}]}$	longueur de chaînes $\lambda = \frac{V}{V_i}$
3,08	0,67	2,18	8
6,15	1,40	2,28	16
9,84	2,20	2,24	25
12,3	2,76	2,24	31

Si l'eau est utilisée comme solvant (figure 2), la vitesse d'oxydation prend une valeur inférieure à celle obtenue précédemment pour des dilutions identiques. (La partie hachurée de la courbe correspond au domaine de concentrations dans lequel l'ADBN devient partiellement insoluble).

I-24. Influence de la température

Les concentrations en tétrahydrofuranne ($12,3 \text{ mol.l}^{-1}$) et en ADBN ($0,06 \text{ mol.l}^{-1}$) demeurant constantes, on a effectué des oxydations dans un domaine de températures compris entre 55 et 65°C . Les vitesses obtenues aux différentes températures sont reportées sur le tableau III.

- TABEAU III -

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

$$[\text{THF}] = 12,3 \text{ mol.l}^{-1} \quad ; \quad [\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$$

$t^\circ\text{C}$	$10^5 \cdot V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^7 \cdot V_i$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^3 \cdot k_p k_t^{-1/2}$ $\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	longueur de chaînes $\lambda = \frac{V}{V_i}$
55	1,53	4,31	1,90	36
57	1,93	5,71	2,07	34
60	2,76	8,82	2,39	31
63	3,94	13,4	2,77	29
65	4,88	17,7	2,98	28

1-3. INTERPRETATION DES RESULTATS ; MECANISME

L'ensemble des résultats précédents met en évidence que la vitesse d'oxydation du tétrahydrofuranne est :

- proportionnelle à la concentration en tétrahydrofuranne,
- proportionnelle à la racine carrée de la concentration en ADBN,
- indépendante de la pression d'oxygène.

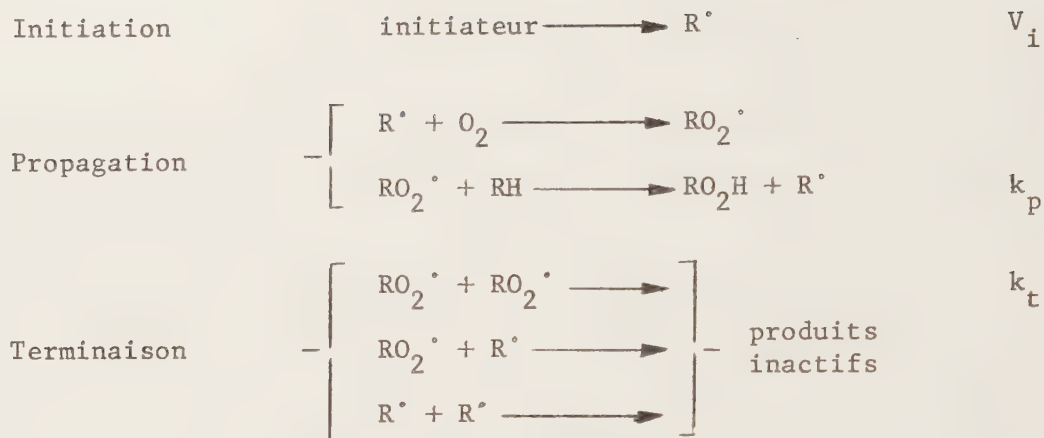
En portant le logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation apparente E_{app} de la réaction :

$$E_{app} = 25,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Les résultats expérimentaux permettent d'écrire l'expression de la vitesse sous la forme :

$$V = K.[ADBN]^{1/2} [THF] e^{-\frac{E_{app}}{RT}} \quad (I)$$

L'oxydation du tétrahydrofuranne s'effectue selon un mécanisme en chaînes par radicaux libres comprenant les trois étapes classiques : initiation, propagation, terminaison. Si RH symbolise la molécule de tétrahydrofuranne, le schéma réactionnel, classique dans le cas de l'oxydation des hydrocarbures (7) et déjà appliqué également au cas de l'éther benzylique (6), s'écrit :



Si la pression d'oxygène est suffisante, l'étape de terminaison se limite pratiquement à la recombinaison $\text{RO}_2^\bullet + \text{RO}_2^\bullet$ en raison de la faible concentration en radicaux $\text{R}^\bullet$ par rapport à celle des radicaux $\text{RO}_2^\bullet$, ceci étant dû à la rapidité de la réaction $\text{R}^\bullet + \text{O}_2$ (15).

Compte tenu du fait que les chaînes cinétiques sont longues (tableaux I, II et III), ce qui est confirmé par le fait que l'on a mis en évidence une sélectivité supérieure à 95 % pour la réaction d'hydroperoxydation (en effet pour $V/V_i = 30$ on peut prévoir un rendement théorique de 97 % en hydroperoxyde), on peut écrire l'expression de la vitesse d'absorption d'oxygène :

$$V = \frac{d [\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = k_p [\text{RO}_2^\bullet] [\text{RH}]$$

et en appliquant aux formes actives le principe de l'état quasi-stationnaire, l'équation s'écrit selon la forme simplifiée classique :

$$V = k_p k_t^{-1/2} V_i^{1/2} [\text{RH}] \quad (\text{II})$$

Cette dernière expression est identifiable à celle que permettent d'écrire les résultats expérimentaux (I).

La relation linéaire entre la vitesse d'oxydation et la concentration en tétrahydrofuranne est vérifiée dans le cas de la dilution par un solvant hydrocarboné tel que le benzène ou l'orthodichlorobenzène mais ne l'est plus en présence d'un solvant de nature très différente tel que l'eau (figure 2). L'influence de l'eau sur la vitesse d'oxydation du tétrahydrofuranne peut être mise en évidence facilement car ces deux liquides sont miscibles en toutes proportions. La vitesse mesurée en prenant l'eau comme solvant est inférieure à celle obtenue en utilisant un diluant hydrocarboné. Cet effet, déjà observé dans le cas de l'oxydation de la cyclohexanone (16), a pu être attribué à la formation d'un complexe entre l'eau et le radical peroxydique. Ce complexe serait moins réactif que le radical $RO_2^{\cdot}$, ce qui provoquerait une réduction de la vitesse de propagation (16).

On peut appliquer la formule d'Arrhénius aux différents facteurs de l'équation (II) et exprimer l'énergie d'activation apparente E_{app} en fonction des énergies d'activation E_i de l'étape d'initiation, E_p de l'étape de propagation et E_t de l'étape de terminaison :

$$E_{app} = \frac{1}{2} E_i + E_p - \frac{1}{2} E_t \quad (III)$$

Il est généralement admis que l'énergie d'activation de recombinaison des radicaux peroxydiques est pratiquement nulle ($E_t \simeq 0$) ; dans le cas présent l'étape d'initiation a pour énergie d'activation $E_i = 31,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (12) et on a déterminé précédemment l'énergie d'activation apparente ($E_{app} = 25,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'énergie d'activation E_p peut donc être calculée à partir de l'équation (III) :

$$E_p = E_{app} - \frac{1}{2} E_i = 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

A partir de l'équation (II), on peut exprimer la constante globale k de vitesse de la réaction :

$$k = k_p k_t^{-1/2} = \frac{V}{V_i^{1/2} [RH]}$$

qui peut être considérée comme représentative de l'oxydabilité de la molécule.

Les valeurs de cette constante peuvent être calculées à différentes températures (tableau III) et en portant $\log k_p k_t^{-1/2}$ en fonction de $1/T^\circ K$ (figure 4), on obtient directement E_p

$$\left(k_p k_t^{-1/2} \right)_T = k_o e^{-\frac{10\,000}{RT}}$$

avec $k_o = 8,9 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$

D'après ce que nous venons de voir, il est possible de conclure que l'oxydation du tétrahydrofuranne s'effectue selon un mécanisme en chaînes par radicaux libres classique.

I-4. HYDROPEROXYDE DE TETRAHYDROFURANNE

Nous avons vérifié la stabilité thermique de l'hydroperoxyde, produit primaire de l'oxydation du tétrahydrofuranne.

On a préparé l'hydroperoxyde par oxydation du tétrahydrofuranne à $65^\circ C$ en présence de $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$ d'ADBN jusqu'à un taux d'avancement de 5 %. La purification de cet hydroperoxyde a été effectuée par distillation sous pression réduite. L'hydroperoxyde de tétrahydrofuranne ainsi obtenu libère 95 % de la quantité théorique d'iode d'une solution acide d'iodure

de sodium et a pour constantes physiques :

$$Eb_{0,2} = 40-45^{\circ}C ; d_4^{20} = 1,168 ; n_D^{20} = 1,4500$$

L'étude de la décomposition thermique a été réalisée en solution dans l'orthodichlorobenzène, pour des concentrations initiales en hydroperoxyde voisines de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ et sous atmosphère d'azote. La réaction est suivie au cours du temps par des dosages iodométriques de l'hydroperoxyde restant.

L'analyse des courbes concentration-temps révèle que la décomposition répond sensiblement à un ordre 1 en cinétique courante par rapport à la concentration en hydroperoxyde jusqu'à des taux d'avancement de l'ordre de 70 %. Il est alors possible de déterminer, à différentes températures, la constante de vitesse k_1 correspondante (tableau IV) à partir des pentes des droites obtenues en portant $\log [ROOH]$ en fonction du temps (figure 3).

- TABLEAU IV -

DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXYDE DE TETRAHYDROFURANNE

$[ROOH]_0 = 0,57 \text{ mol.l}^{-1}$; solvant : orthodichlorobenzène

$t^{\circ}C$	$10^4 \cdot k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
124,5	3,34
119	2,07
114	1,35
110	0,96

Ces valeurs permettent de calculer l'énergie d'activation apparente de la réaction :

$$(E_d)_{app} = 26 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

L'ordre 1 trouvé en cinétique courante pour la décomposition de l'hydroperoxyde ne permet pas néanmoins de penser que cette réaction s'effectue selon un processus radicalaire monomoléculaire. En effet, outre le fait que l'énergie d'activation apparente $((E_d)_{app} = 26 \text{ kcal.mol}^{-1})$ a une valeur nettement inférieure à celle généralement admise pour la dissociation de la liaison RO - OH (42 kcal.mol^{-1}) (17), il convient de constater que la constante k_1 n'est pas indépendante de la concentration initiale en hydroperoxyde (figure 3) et que l'ordre 1 ne se maintient pas en cinétique courante pour des taux d'avancement supérieurs à 70 %. Ces observations témoignent en faveur d'un mécanisme de décomposition complexe. Cette décomposition fait toutefois intervenir des radicaux libres en tant qu'espèces actives ; en effet, l'hydroperoxyde de tétrahydrofuranne peut être utilisé pour amorcer la réaction d'oxydation de l'éther n-butylique à 90°C et intervient avec l'ordre 1/2 (tableau V).

La vitesse de décomposition dépend également du solvant utilisé ; ainsi, à 119°C et pour une concentration initiale de $0,57 \text{ mol.l}^{-1}$ en hydroperoxyde, la constante k_1 a pour valeur $3,95.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ en utilisant l'éther n-butylique comme solvant (on avait obtenu $2,07.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ dans l'orthodichlorobenzène) et $1,00.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ en utilisant le chlorobenzène. En ce qui concerne la différence entre les valeurs de k_1 obtenues dans l'orthodichlorobenzène et dans le chlorobenzène, un cas analogue a été signalé pour l'hydroperoxyde de tertibutyle (18).

- TABLEAU V -

OXYDATION DE L'ETHER N-BUTYLIQUE AMORCEE
PAR L'HYDROPEROXYDE DE TETRAHYDROFURANNE

$$t = 90^{\circ}\text{C} \quad ; \quad [\text{nBu}_2\text{O}] = 5,91 \text{ mol.l}^{-1}$$

$[\text{ROOH}]$ mol.l^{-1}	$10^6 \cdot V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^5 \cdot \frac{V}{[\text{ROOH}]^{1/2}}$
0,172	4,10	0,99
0,069	2,60	0,99
0,027	1,60	0,97

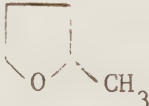
Parmi les produits de décomposition obtenus en utilisant l'ortho-dichlorobenzène comme solvant, on a pu identifier et doser par spectrographie infrarouge et chromatographie en phase gazeuse, pour une mole d'hydroperoxyde de tétrahydrofuranne décomposé : 0,40 mole de γ -butyrolactone, 0,16 mole de diformiate d'hexanediol-1,6, 0,14 mole d'acide formique et des traces d'acide succinique. Cette répartition des produits est voisine de celle obtenue (19) en réduisant l'hydroperoxyde par des sels métalliques.

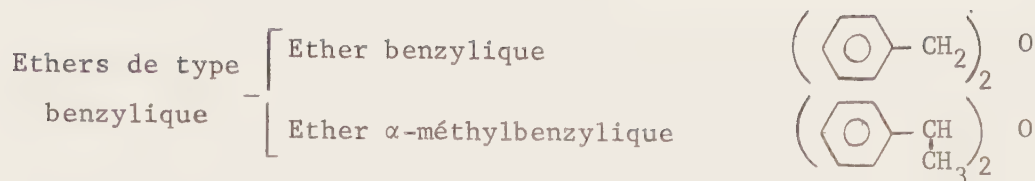
Les résultats obtenus mettent en évidence la bonne stabilité thermique de l'hydroperoxyde de tétrahydrofuranne (à 119°C , le temps de demi-décomposition est voisin de 1 heure) ; ceci est en accord avec la sélectivité importante observée lors de l'oxydation à 65°C du tétrahydrofuranne en présence d'ADBN (à cette température, le temps de demi-décomposition, obtenu par extrapolation, serait voisin de 200 heures) et justifie que dans l'étude cinétique, on néglige la réaction d'autoxydation thermique.

CHAPITRE II

EXTENSION DU MECANISME A DES ETHERS
DE STRUCTURES DIFFERENTES

Le mécanisme représentatif de l'oxydation du tétrahydrofuranne, valable également dans le cas de l'éther benzylique (6), a pu être étendu à d'autres éthers choisis dans des classes différentes : éthers aliphatiques, éthers cycliques et éthers de type benzylique. Dans chacune de ces catégories, nous avons étudié un éther conduisant à la formation intermédiaire d'un radical secondaire et un éther conduisant à la formation intermédiaire d'un radical tertiaire. Il est possible de mettre ainsi en évidence l'influence de la structure hydrocarbonée sur l'oxydabilité des éthers. Les éthers choisis sont répertoriés ci-dessous :

Ethers aliphatiques	[	Ether n-butylique	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2 \text{O}$
	-	Ether isopropylique	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{O}$
Ethers cycliques	[	Tétrahydrofuranne	
	-	Méthyl-2 tétrahydrofuranne	



II-1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'oxydation en phase liquide par l'oxygène moléculaire de chacun des différents éthers choisis conduit à la formation en tant que produit primaire de l' α -hydroperoxyde correspondant (2, 3, 4, 5). La comparaison ultérieure des réactivités des éthers et des hydrocarbures correspondants confirmera que l'oxydation doit s'effectuer en position α avec une sélectivité de l'ordre de 90 à 95 %.

L'appareillage et les conditions opératoires sont les mêmes que ceux utilisés précédemment pour l'étude de l'oxydation du tétrahydrofuranne.

Les mesures de vitesses initiales d'oxydation sont effectuées en limitant la réaction à des taux d'avancement faibles ($\leq 0,5$ %). Dans ces conditions, on vérifie par des dosages iodométriques que pour chaque éther l'oxygène absorbé est transformé en oxygène peroxydique avec un rendement supérieur à 90 %.

Les mesures ont été réalisées en faisant varier successivement chacun des paramètres pouvant avoir une influence sur la vitesse de la réaction. Dans chaque cas on trouve que cette vitesse est :

- indépendante de la pression d'oxygène,
- proportionnelle à la concentration en tétrahydrofuranne,
- proportionnelle à la racine carrée de la concentration en initiateur,

- fonction de la température selon la loi d'Arrhénius

$$V = V_0 e^{-\frac{E_{app}}{RT}}$$

Dans le cas de l'éther benzylique, l'expérimentation a été limitée à la détermination des constantes cinétiques.

Les oxydabilités $k_p k_t^{-1/2}$ de chacun des éthers étudiés peuvent être déterminées à différentes températures. Le tableau VI rassemble les résultats obtenus et sur la figure 4 on a porté le logarithme de $k_p k_t^{-1/2}$ en fonction de l'inverse de la température absolue, la pente des droites obtenues permettant de calculer la valeur de l'énergie d'activation E_p de l'étape de propagation relative à l'oxydation de chaque éther.

II-2. INTERPRETATION DES RESULTATS

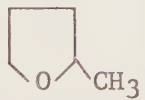
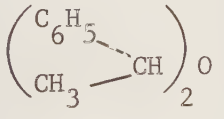
Les résultats expérimentaux montrent que la réaction d'oxydation des éthers en phase liquide par l'oxygène moléculaire s'effectue selon le processus en chaînes par radicaux libres vu au chapitre précédent, appliqué au cas de l'oxydation du tétrahydrofuranne. En effet, la réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en éther, d'ordre 1/2 par rapport à la concentration en initiateur et indépendante de la pression d'oxygène dans les conditions de l'étude. La vitesse de la réaction peut être exprimée sous la forme plus générale :

$$V = k_p k_t^{-1/2} V_i^{1/2} [\text{éther}]$$

- TABLEAU VI -

OXYDATION DES ETHERS

$$[\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1} ; 800 < p < 1\,000 \text{ mm Hg}$$

Ether	t °C	$10^5 \cdot V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^4 \cdot V_i^{1/2}$ $\text{mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	$10^3 \cdot k_p \cdot k_t^{-1/2}$ $\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
$(\text{nC}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ $5,91 \text{ mol.l}^{-1}$	57	0,249	7,56	0,557
	60	0,374	9,39	0,674
	65	0,710	13,30	0,904
	68 []	1,05	16,35	1,09
	94 ^x	3,06	13,50	3,82
$(\text{iC}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ $7,0 \text{ mol.l}^{-1}$	55	0,472	6,56	1,03
	60	0,928	9,39	1,41
	65	1,78	13,30	1,91
	67,9	2,62	16,25	2,30
 $12,3 \text{ mol.l}^{-1}$	55	1,53	6,56	1,90
	57	1,93	7,56	2,07
	60	2,76	9,39	2,39
	63	3,94	11,55	2,77
	65	4,88	13,30	2,98
 $9,9 \text{ mol.l}^{-1}$	45,2	1,55	3,10	5,05
	48,5	2,27	4,01	5,71
	52,5	3,50	5,43	6,50
	55,7	5,01	6,89	7,35
	59,7	7,77	9,21	8,53
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_2\text{O}$ $5,27 \text{ mol.l}^{-1}$	50	2,15	4,50	9,07
	52	2,66	5,24	9,65
	55	3,77	6,56	10,9
	57	4,66	7,56	11,7
	60	6,59	9,39	13,3
 $4,4 \text{ mol.l}^{-1}$	56	0,534	7,04	1,73
	60	0,829	9,39	2,00
	63,1	1,25	11,65	2,44
	66	1,77	14,30	2,82
	69,1	2,56	17,65	3,30

*L'ADBN est remplacé par l'ADCN ($0,03 \text{ mol.l}^{-1}$).

Les oxydabilités $k_p k_t^{-1/2}$ varient avec la température selon la loi d'Arrhénius (figure 4) :

$$\left(k_p k_t^{-1/2} \right)_T = k_o e^{-\frac{E_p}{RT}}$$

Les valeurs de l'énergie d'activation E_p de l'étape de propagation ont été calculées pour chaque éther et reportées dans le tableau VII en regard des oxydabilités correspondantes à 60°C. Les valeurs obtenues dans le cas de l'éther benzylique sont très voisines de celles que l'on peut trouver dans les travaux antérieurs (6).

- TABLEAU VII -

OXYDABILITES DES ETHERS A 60°C

Ether	$10^3 \cdot k_p k_t^{-1/2}$ $\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	E_p $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ether n-butylique	0,674	13 800
Ether isopropylique	1,41	13 800
Ether α -méthylbenzylique	2,00	11 000
Tétrahydrofuranne	2,39	10 000
Méthyl-2 tétrahydrofuranne	8,6	7 600
Ether benzylique	13,3	8 400
Ether benzylique (réf. 6)	15,7	6 800

Les valeurs obtenues mettent en évidence que la structure de l'éther joue un rôle important dans l'oxydabilité et l'énergie d'activation E_p ; on constate que les oxydabilités $k_p k_t^{-1/2}$ à 60°C et les énergies d'activation E_p varient en sens inverse.

L'examen des valeurs données dans le tableau VII amène à faire également les remarques suivantes :

a) L'oxydabilité du méthyl-2 tétrahydrofuranne, qui possède un seul atome de carbone tertiaire, est vraisemblablement inférieure à celle que l'on obtiendrait avec l'éther symétrique diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne. En considérant la valeur de l'oxydabilité du tétrahydrofuranne, on peut évaluer la contribution du groupement α -méthylène à l'oxydabilité du méthyl-2 tétrahydrofuranne. Ceci permet d'estimer que dans l'oxydation du méthyl-2 tétrahydrofuranne, la formation de l'hydroperoxyde tertiaire correspond à 85 % de l'oxygène absorbé.

b) Dans les cas étudiés, l'oxydabilité des éthers cycliques a une valeur plus grande que celle des éthers aliphatiques à 60°C. La structure cyclique, dans le cas de cycles moyens (5 ou 6 atomes), semble favoriser l'attaque des éthers par les radicaux peroxydiques, phénomène que l'on observe également dans le cas des hydrocarbures (11).

c) Les oxydabilités des éthers sont supérieures à celles d'hydrocarbures de structure voisine ($t = 60^\circ\text{C}$), ce qui met en évidence l'activation due à la présence dans la chaîne carbonée de la fonction éther-oxyde :

$$\begin{array}{l} \left[\begin{array}{ll} \text{méthyl-2 tétrahydrofuranne} & k_p k_t^{-1/2} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \\ \text{méthylcyclopentane (11)} & k_p k_t^{-1/2} = 0,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \end{array} \right. \end{array}$$

$$\left[\begin{array}{ll} \text{éther benzylique} & k_p k_t^{-1/2} = 13,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \\ \text{dibenzyle (20)} & k_p k_t^{-1/2} = 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \end{array} \right.$$

d) Si l'on compare les valeurs des oxydabilités à 60°C des deux éthers aliphatiques puis celles des deux éthers cycliques, on constate que dans l'un et l'autre cas, l'éther conduisant à la formation intermédiaire d'un radical tertiaire est plus oxydable que l'éther conduisant à la formation intermédiaire d'un radical secondaire.

On sait qu'en général un radical hydrocarboné est d'autant plus stable que l'atome de carbone qui lui donne naissance est plus substitué ; la scission homolytique d'une liaison carbone-hydrogène est de ce fait favorisée par la présence de substituants et il est normal de constater que dans une même série, l'éther "tertiaire" est plus oxydable que l'éther "secondaire".

On observe cependant qu'il n'en est pas de même dans le cas des éthers benzylique et α -méthylbenzylique, le premier étant environ 7 fois plus oxydable que le second. Cette faible réactivité relative de l'éther α -méthylbenzylique a été constatée par ailleurs (21) dans la métallation des éthers par le butyllithium (dans cette réaction, l'acte primaire est également la formation du radical par arrachement d'un atome d'hydrogène benzylique).

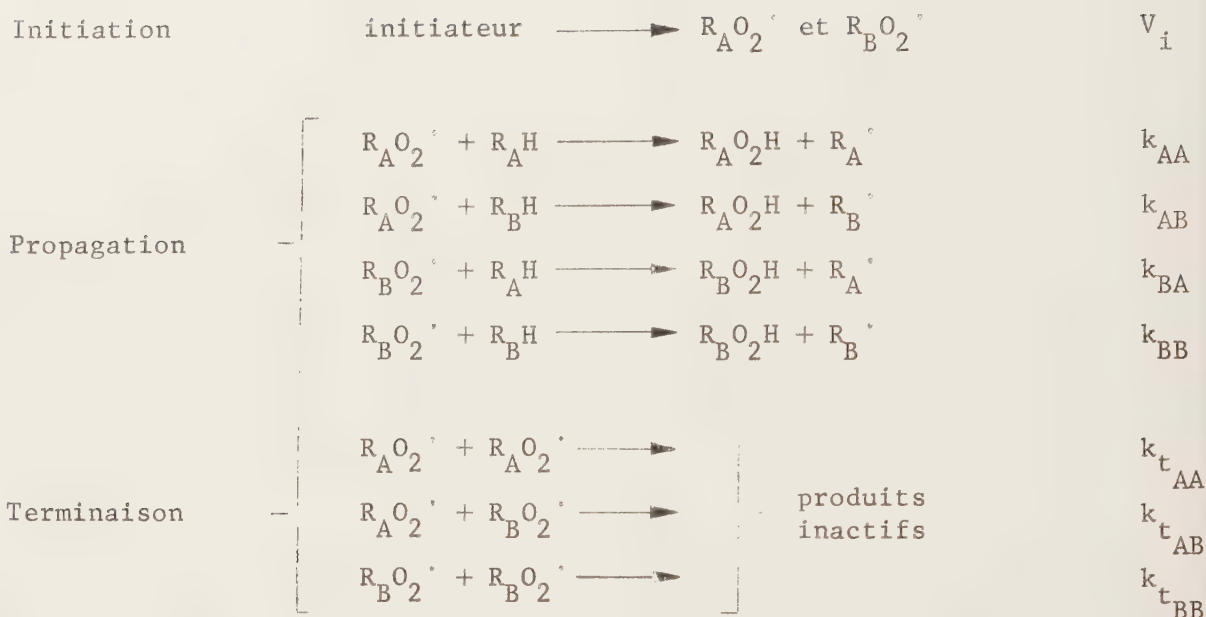
CHAPITRE III

DETERMINATION DES CONSTANTES CINETIQUES PAR LA METHODE DES COOXYDATIONS

La mesure des vitesses initiales d'oxydation a permis de déterminer les constantes globales $k_p k_t^{-1/2}$ représentatives de l'oxydabilité des éthers. Par la mesure des vitesses initiales d'oxydation de mélanges binaires d'éthers puis d'éthers et d'hydrocarbures, on peut déterminer une valeur approchée de k_t , ce qui permet de mettre en évidence les rôles respectifs de la recombinaison et de la propagation dans l'oxydation des éthers.

III-1. PRINCIPE DE LA METHODE DES COOXYDATIONS (11)

Le schéma réactionnel d'oxydation d'un mélange de deux substances R_AH et R_BH s'oxydant chacune selon un mécanisme en chaînes longues par radicaux libres s'écrit, pour des pressions d'oxygène suffisantes (22) :



En appliquant aux diverses formes actives le principe de l'état quasi-stationnaire, la vitesse de cooxydation s'écrit :

$$V = V_i^{1/2} \frac{k_{BA} k_{AA} [R_A H]^{-2} + 2 k_{AB} k_{BA} [R_A H] [R_B H] + k_{AB} k_{BB} [R_B H]^{-2}}{[k_{tAA} k_{BA}^2 [R_A H]^{-2} + 2 k_{tAB} k_{AB} k_{BA} [R_A H] [R_B H] + k_{tBB} k_{AB}^2 [R_B H]^{-2}]^{1/2}} \quad (IV)$$

et sa dérivée pour $[R_B H] \longrightarrow 0$, c'est-à-dire au voisinage de $R_A H$ pur :

$$\frac{dV}{d[R_B H]} = \frac{V_A^0}{[R_A H]_0} \cdot \frac{k_{AB}}{k_{AA}} \left(2 - \frac{k_{tAB}}{k_{tAA}} \frac{k_{AA}}{k_{BA}} \right) - \frac{V_A^0}{[R_B H]_0}$$

V^0 et $[RH]_0$ représentant respectivement les vitesses d'oxydation et les concentrations des substances pures.

La méthode est basée sur l'étude des variations de la concentration stationnaire en radicaux peroxydiques, et par suite de la vitesse d'oxydation.

en fonction de la composition du mélange $R_AH - R_BH$. En tenant compte des hypothèses suivantes :

- la réactivité d'un radical peroxydique $RO_2^{\cdot}$ est peu affectée par la nature du groupement R dans l'étape de propagation, ce que l'on peut exprimer par :

$$k_{AA} \simeq k_{BA} \quad \text{et} \quad k_{BB} \simeq k_{AB}$$

- la valeur de la constante de terminaison k_{tAB} est comprise entre celles des constantes k_{tAA} et k_{tBB} ,

il a été établi (11) que les positions des tangentes à la courbe de vitesse de cooxydation au voisinage de R_AH et R_BH purs, par rapport aux droites de dilution par un solvant inerte, sont déterminées par les valeurs relatives de k_{tAA} et k_{tBB} .

Si, par exemple, en ajoutant à R_AH pur une faible quantité de R_BH la vitesse d'oxydation est nettement inférieure à celle que l'on obtiendrait en ajoutant une quantité égale d'un solvant inerte, on peut conclure que :

$$k_{tBB} > k_{tAA}$$

On peut ainsi, par cette méthode, comparer deux à deux les constantes k_t de recombinaison des radicaux peroxydiques.

L'équation (IV) de vitesse de cooxydation peut être mise sous la forme :

$$V = \frac{v_i^{1/2} [r_A [R_AH]^2 + 2 [R_AH] [R_BH] + r_B [R_BH]^2]}{[r_A^2 \delta_A^2 [R_AH]^2 + 2 \phi r_A r_B \delta_A \delta_B [R_AH] [R_BH] + r_B^2 \delta_B^2 [R_BH]^2]^{1/2}} \quad (V)$$

en posant :

$$\mathcal{S}_A = v_i^{1/2} \frac{[R_A^H]_0}{v_A^0} ; \quad \mathcal{S}_B = v_i^{1/2} \frac{[R_B^H]_0}{v_B^0}$$

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} , \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad \text{et} \quad \bar{\Phi} = \frac{k_{tAB}}{(k_{tAA} \quad k_{tBB})^{1/2}}$$

On fait ainsi apparaître les constantes cinétiques r_A , r_B et $\bar{\Phi}$ caractéristiques du couple $R_A^H - R_B^H$ envisagé : r_A représente la réactivité relative de R_A^H et R_B^H vis-à-vis des radicaux $R_A O_2^\cdot$, r_B la réactivité relative de R_B^H et R_A^H vis-à-vis des radicaux $R_B O_2^\cdot$ et $\bar{\Phi}$ le rapport entre la constante de recombinaison des radicaux $R_A O_2^\cdot$ et $R_B O_2^\cdot$ et la moyenne géométrique des constantes de recombinaison des radicaux peroxydiques de même espèce.

Le calcul des constantes r_A , r_B et $\bar{\Phi}$ peut être effectué sur ordinateur à partir de l'équation (V) pour chacun des couples étudiés.

III-2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les mesures de vitesses initiales d'oxydation de mélanges binaires d'éthers ou d'aldéhydes et d'hydrocarbures sont effectuées à 60°C en présence de 0,06 mol.l⁻¹ d'ADBN, les volumes des réactifs étant mesurés à 20°C.

Pour obtenir les valeurs approchées des constantes k_t de recombinaison des radicaux peroxydiques d'éthers, on procède à l'étude de la cooxydation des éthers entre eux, puis des éthers avec des hydrocarbures dont les

valeurs de k_t sont connues :

$$\text{Cumène} \quad k_t = 3.10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \quad (23)$$

$$\text{Cyclohexène} \quad k_t = 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \quad (7)$$

Ces valeurs, déterminées par mesure directe de la durée de vie des radicaux, seront utilisées comme références.

Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés par les figures 5, 6, 7 et 8 sur lesquelles on a porté la vitesse de cooxydation en fonction de la composition du mélange pour les couples d'éthers entre eux (figures 5 et 6), d'éthers avec le cumène (figure 7) et d'éthers avec le cyclohexène (figure 8).

Les réactivités relatives des éthers sont déterminées sur ordinateur à partir de l'équation (V) et des courbes expérimentales vitesse-concentration. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VIII. On donne pour chaque couple les valeurs de r_A , r_B et $\bar{\Phi}$ ainsi que la valeur du produit $r_A \cdot r_B$ (dans ce tableau, le tétrahydrofuranne est symbolisé par THF et le méthyl-2 tétrahydrofuranne par Me-2 THF).

- TABLEAU VIII -

REACTIVITES RELATIVES A 60°C

R_A^H	R_B^H	r_A	r_B	Φ	$r_A \cdot r_B$
Cumène	$(nC_4H_9)_2O$	0,17	2,3	0,21	0,4
"	$(iC_3H_7)_2O$	0,11	2,2	0,55	0,24
"	THF	0,11	5,8	0,07	0,64
"	Me-2 THF	0,11	17,5	0,5	1,9
"	$(C_6H_5-CH_2)_2O$	-	-	-	-
"	$\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \quad CH \end{array} \right)_2O$	0,5	9,5	0,87	4,7
Cyclohexène	$(nC_4H_9)_2O$	3,2	0,41	1,3	1,3
"	$(iC_3H_7)_2O$	4,3	0,72	0,14	3,1
"	THF	2,7	0,32	1,3	0,86
"	Me-2 THF	0,98	1,0	1,4	0,98
"	$(C_6H_5-CH_2)_2O$	0,26	1,34	6,3	0,34
"	$\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \quad CH \end{array} \right)_2O$	5	0,09	1,1	0,45
Tétraline	$(iC_3H_7)_2O$	2,2	0,67	0,4	1,5
"	THF	5,8	1,2	0,52	7
"	$(C_6H_5-CH_2)_2O$	0,7	2,4	2,6	1,7
$(nC_4H_9)_2O$	$(iC_3H_7)_2O$	0,65	1,6	1,7	1
THF	Me-2 THF	0,56	1,6	0,8	0,9
$(C_6H_5-CH_2)_2O$	$\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \quad CH \end{array} \right)_2O$	4,3	0,45	0,29	1,9
$(C_6H_5-CH_2)_2O$	Me-2 THF	2,5	0,48	1,2	1,2
$(iC_3H_7)_2O$	$\left(\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3 \quad CH \end{array} \right)_2O$	0,84	0,61	2,1	0,5

III-3. INTERPRETATION DES RESULTATS

III-31. Détermination des constantes k_p et k_t des éthers

a) Cooxydation des éthers entre eux

Les résultats des cooxydations des éthers entre eux sont présentés sur la figure 5 dans le cas des couples éther α -méthylbenzylique-éther benzylique et tétrahydrofuranne-méthyl-2 tétrahydrofuranne. On constate que les courbes de vitesse obtenues sont peu différentes des droites d'additivité linéaire des vitesses propres des éthers que l'on obtiendrait en diluant par un solvant idéal. Ainsi n'observe-t-on pas d'effet d'inhibition au voisinage de l'un ou l'autre des constituants purs. Les autres couples d'éthers étudiés se comportent de façon semblable. Pour certains cependant, la courbe de vitesse n'est pas linéaire comme l'indique la figure 6 dans le cas de la cooxydation des couples éther α -méthylbenzylique-éther isopropylique et éther n-butylique-éther isopropylique, mais l'amplitude des effets observés reste faible.

L'interprétation de ces résultats (11) conduit à admettre que les constantes k_t des différents éthers ont des valeurs voisines et par suite, que la recombinaison des radicaux peroxydiques RO_2^* des éthers est peu affectée par un changement dans la structure hydrocarbonée du groupement R.

b) Cooxydation des éthers avec des hydrocarbures de référence

La cooxydation des éthers avec les hydrocarbures choisis comme référence permet de préciser la valeur approchée de la constante k_t des éthers.

- Les courbes de cooxydation des éthers avec le cumène (figure 7) mettent en évidence qu'une faible quantité d'éther ajoutée au cumène pur provoque une forte diminution de la vitesse d'oxydation, diminution plus importante que celle que l'on obtiendrait en diluant par une quantité identique d'un solvant inerte. Cet effet d'inhibition de l'oxydation du cumène par de faibles quantités d'éther permet de conclure (11) que la constante k_t des éthers est supérieure à celle du cumène dont on connaît la valeur :

$$(k_t)_{\text{éthers}} \gg 3.10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

-- Les courbes de cooxydation des éthers avec le cyclohexène (figure 8) montrent qu'il n'y a pas d'effet d'inhibition important au voisinage des constituants purs ; ces courbes sont proches de la linéarité. On peut en déduire (11) que la constante k_t des éthers est voisine de celle du cyclohexène et admettre pour valeur approchée :

$$(k_t)_{\text{éthers}} \simeq 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Calcul des constantes k_p des éthers

En admettant pour k_t la valeur $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, l'oxydabilité $k_p k_t^{-1/2}$ de chacun des éthers à 60°C (tableau VII) permet d'obtenir une valeur approchée de la constante de propagation k_p correspondante. Il est intéressant de comparer les valeurs ainsi obtenues et celles déterminées par ailleurs (11) à la même température pour des hydrocarbures ayant des structures voisines de celles des éthers étudiés :

$\left[\begin{array}{l} \text{méthyl-2 tétrahydrofuranne} \\ \text{méthylcyclopentane (11)} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} k_p \simeq 8,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_p \simeq 1,2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1} \end{array}$
---	---

-	tétrahydrofuranne	$k_p \simeq 2,4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$
	cyclohexane (11)	$k_p \simeq 0,11 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$
-	éther isopropylique	$k_p \simeq 1,4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$
	diméthyl-2,3 butane (11)	$k_p \simeq 0,13 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$

On constate que les éthers sont environ 10 à 20 fois plus réactifs que les hydrocarbures correspondants ; cet accroissement de réactivité apporté par l'insertion d'un atome d'oxygène dans la chaîne carbonée est le témoin d'une grande sélectivité dans l'attaque par les radicaux libres des atomes de carbone liés à l'hétéroatome.

III-32. Réactivités relatives des éthers

Les réactivités relatives des éthers peuvent être déterminées en exploitant les résultats rassemblés dans le tableau VIII.

L'examen des valeurs de r_A , r_B , Φ et du produit $r_A \cdot r_B$ obtenues pour les différents couples étudiés permet de faire les remarques suivantes :

a) Dans la plupart des cas (et plus particulièrement dans le cas de la cooxydation d'éthers entre eux) la valeur du produit

$$r_A \cdot r_B = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \cdot \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \text{ reste voisine de 1, ce qui vérifie l'hypothèse faite au}$$

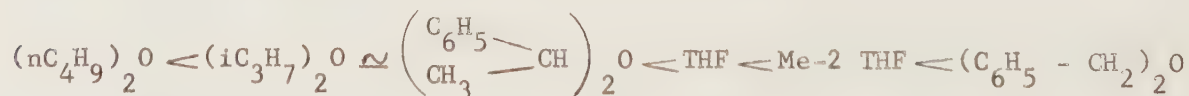
départ selon laquelle la réactivité du radical RO_2' dans l'étape de propagation ne dépend pas de la nature du groupement R ($k_{AA} \simeq k_{BA}$ et $k_{BB} \simeq k_{AB}$). On remarque également que la valeur de Φ est généralement voisine de 1.

b) Pour chacun des couples de cooxydation cumène-éthers on a $r_A \leq 1$ et $r_B \geq 1$, ce qui signifie que les éthers sont plus réactifs que le cumène vis-à-vis des radicaux peroxydiques. Dans le cas du couple cumène-éther benzylique, la méthode de calcul n'a pas donné de résultat définitif mais l'examen de résultats partiels a montré que l'on avait $r_A \ll 1$ et $r_B \gg 1$.

c) La cooxydation du cyclohexène puis de la tétraline avec les éthers met en évidence la plus grande réactivité relative de ces deux hydrocarbures ($r_A > 1$ et $r_B < 1$) par rapport aux éthers, excepté l'éther benzylique dont la réactivité est dans chaque cas supérieure à celle de l'hydrocarbure, et le méthyl-2 tétrahydrofuranne dont la réactivité est voisine de celle du cyclohexène.

d) L'éther isopropylique et le méthyl-2 tétrahydrofuranne sont respectivement plus réactifs que l'éther n-butylique et le tétrahydrofuranne, ce qui confirme que dans le cas des éthers aliphatiques et cycliques, la formation du radical tertiaire est plus facile que la formation du radical secondaire. On retrouve ici le comportement singulier des éthers de type benzylique : l'éther benzylique est plus réactif que l'éther α -méthylbenzylique.

L'ensemble des valeurs de r_A et r_B permet, par comparaison, de donner un classement des éthers par ordre de réactivité croissante vis-à-vis des radicaux peroxydiques à la température de 60°C :



CHAPITRE IV

DISCUSSION ET COHERENCE DE L'ENSEMBLE
DES RESULTATS RELATIFS A L'OXYDATION DES ETHERS

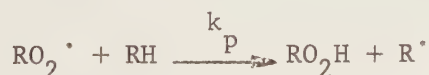
IV-1. DONNEES THERMODYNAMIQUES

Les résultats obtenus dans l'oxydation des éthers purs (tableau VII) mettent en évidence les variations en sens inverse des deux grandeurs $k_p k_t^{-1/2}$ et E_p . La cooxydation des éthers ayant montré que leurs k_t ont des valeurs voisines, les variations de $k_p k_t^{-1/2}$ sont dues principalement aux variations de k_p .

La règle de Polanyi (24) qui dit que, pour une même famille de réactions, l'énergie d'activation E est liée à la variation d'enthalpie $|\Delta H|$ par une relation de la forme :

$$E = A - B |\Delta H| \quad (\text{VI})$$

(où A et B sont des constantes caractéristiques de la famille considérée), permet de rendre compte des faits observés. Dans le cas présent, le terme $|\Delta H|$ représente la thermicité de la réaction de propagation :



et peut être exprimé en fonction des énergies de dissociation :

$$|\Delta H| = D(RO_2 - H) - D(R - H)$$

Si l'on considère que l'énergie de la liaison $RO_2 - H$ ne dépend pas de la structure du groupement R (7), les variations de la thermicité de la réaction sont déterminées par les différences entre les énergies de liaison $D(R - H)$ relatives à chaque éther. On peut considérer d'autre part que la constante de vitesse k_p est d'autant plus grande que l'énergie de dissociation $D(R - H)$ est plus faible. Cette constante varie alors dans le même sens que $|\Delta H|$ et par suite en sens inverse des énergies d'activation E_p . Les résultats expérimentaux (tableau VII) montrent que ce sens de variations est respecté.

Il est possible, grâce à la connaissance des énergies E_p , d'obtenir une valeur approchée des différences entre les énergies de liaison $C - H$ pour divers couples d'éthers. Considérons les étapes de propagation de l'oxydation de deux éthers symbolisés par $(RH)_1$ et $(RH)_2$ ayant pour énergies d'activation respectives E_{p1} et E_{p2} . En appliquant la règle de Polanyi (VI), les effets thermiques $|\Delta H|_1$ et $|\Delta H|_2$ correspondants satisfont à la relation :

$$|\Delta H|_2 - |\Delta H|_1 = \frac{E_{p1} - E_{p2}}{B}$$

La différence entre les variations d'enthalpie représente la différence entre les énergies de dissociation $D(R - H)_1$ et $D(R - H)_2$ ou encore la différence entre les énergies de formation des radicaux $(R')_1$ et $(R')_2$:

$$D(R - H)_1 - D(R - H)_2 = \frac{E_{p1} - E_{p2}}{B}$$

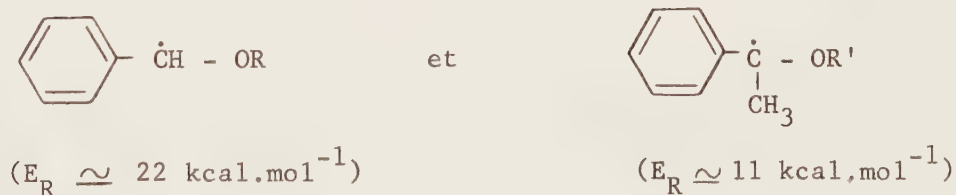
Pour la constante B , dans le cas des réactions exothermiques, on admet la valeur 0,25 (24). Compte tenu de ce qui précède, en utilisant les énergies

d'activation E_p , il est possible de comparer les énergies de dissociation des liaisons C - H en α des éthers aliphatiques et des éthers de type benzylique ayant le même degré de substitution :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Ether} & E_{p1} = 13\,800 \\ \text{n-butylique} & \\ \text{Ether} & E_{p2} = 8\,400 \\ \text{benzylique} & \end{array} \right] - D(R-H)_1 - D(R-H)_2 = \frac{5\,400}{0,25} = 21\,600 \text{ cal}$$

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Ether} & E_{p1} = 13\,800 \\ \text{isopropylique} & \\ \text{Ether} & E_{p2} = 11\,000 \\ \alpha\text{-méthylbenzylique} & \end{array} \right] - D(R-H)_1 - D(R-H)_2 = \frac{2\,800}{0,25} = 11\,200 \text{ cal}$$

Les différences obtenues dans chaque cas entre les énergies de formation des radicaux $(R^\cdot)_1$ et $(R^\cdot)_2$ représentent approximativement les énergies de résonance E_R des radicaux relatifs aux éthers benzylique et α -méthylbenzylique :



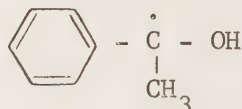
ces énergies de résonance, représentatives de la stabilité des radicaux formés, rendent compte des oxydabilités respectives des deux éthers qui leur ont donné naissance.

Il semble que les groupements C_6H_5 -, CH_3 - et RO - liés à un même atome de carbone jouent un rôle antagoniste quant à la stabilisation par

résonance du radical. On peut rapprocher de ces résultats ceux obtenus par ailleurs dans le cas des alcools secondaires (25) :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Butanol-2} \quad E_{p_1} = 13\,000 \\ \text{Méthylphénylcarbinol} \quad E_{p_2} = 10\,500 \end{array} \right\} -D(R-H)_1 - D(R-H)_2 = \frac{2\,500}{0,25} = 10\,000 \text{ ca}$$

une énergie de résonance voisine de 10 kcal peut ainsi être évaluée pour le radical :



la structure de ce dernier radical et celle du radical provenant de l'éther α -méthylbenzylique sont semblables et on constate que leurs énergies de résonance (10 et 11 kcal.mol⁻¹ respectivement) ont des valeurs voisines et plus faibles que la valeur (22 kcal.mol⁻¹) déterminée dans le cas de l'éther benzylique, cette dernière étant sensiblement identique à l'énergie de résonance du radical benzyle C₆H₅ - CH₂[•] (24 kcal.mol⁻¹) (26).

IV-2. COHERENCE DES RESULTATS

Par la méthode des cooxydations, on a montré que les constantes k_t de recombinaison des radicaux peroxydiques des différents éthers ont des valeurs voisines. On peut donc admettre que les différences entre les oxydabilités $k_p k_t^{-1/2}$ de ces éthers sont imputables à la seule constante k_p de l'étape de propagation, et par conséquent, à la réactivité de la molécule. Il est alors intéressant de rapprocher les valeurs des oxydabilités des éthers à 60° du classement des réactivités obtenues par la cooxydation. Les résultats sont reportés sur le tableau IX et l'on constate le bon accord entre les résultats obtenus par des voies différentes.

- TABLEAU IX -REACTIVITES DES ETHERS A 60°C

Classement obtenu par cooxydation	Oxydabilités $\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$
Ether n-butylique	$0,67 \cdot 10^{-3}$
Ether isopropylique	$1,41 \cdot 10^{-3}$
Ether α -méthylbenzylique	$2,00 \cdot 10^{-3}$
Tétrahydrofuranne	$2,39 \cdot 10^{-3}$
Méthyl-2 tétrahydrofuranne	$8,60 \cdot 10^{-3}$
Ether benzylique	$13,3 \cdot 10^{-3}$

La cohérence des résultats confirme la validité du mécanisme d'oxydation et justifie l'emploi de la méthode des cooxydations dans le cas des éthers.

CHAPITRE V

OXYDATION DES POLYETHERS

Ayant étudié les caractéristiques de l'oxydation des différents éthers en fonction de leur structure, il était intéressant d'essayer d'étendre cette étude au cas des polyéthers où le problème sera modifié par la nature non paraffinique de la chaîne et compliqué par la multiplicité des positions oxydables sur une même molécule.

L'oxydation des composés macromoléculaires et surtout leur stabilisation par différents antioxydants a fait l'objet de nombreux travaux (27), parmi lesquels on ne relève que peu de données relatives aux polyéthers.

V-1. GENERALITES

Les polyéthers étudiés sont le polyéthylèneglycol et le polypropylèneglycol obtenus à partir de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène respectivement.

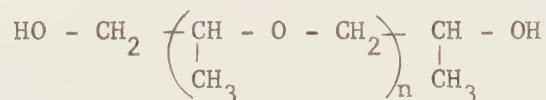
Les polyéthylèneglycols (PEG) ont pour formule générale :



ils sont caractérisés par la succession linéaire des fonctions éther et la présence à chaque extrémité de la chaîne d'un groupement hydroxyle primaire.

Nous avons étudié des polyéthylèneglycols de différentes masses moléculaires moyennes en nombre ($\bar{M}_n$) : 25 000, 10 000, 6 000, 3 000, 1 000 ainsi que le triéthylèneglycol ($n = 2$) et le diéthylèneglycol ($n = 1$). (Les valeurs de $\bar{M}_n$, données par le fabricant, ont été vérifiées par tonométrie pour chacun des échantillons. Les valeurs obtenues concordent à moins de 5 % près).

Les polypropylèneglycols (PPG) ont pour formule générale :



Les échantillons utilisés ont des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 2 000 et 134 (dipropylèneglycol), dans le domaine des faibles masses. Un échantillon de masse moléculaire élevée (10^6), préparé dans les laboratoires de l'I.F.P., a été également étudié. Ces composés sont un enchaînement "tête à queue" du motif $\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ et ils sont atactiques.

L'oxydation de ces polyéthers a été réalisée avec l'appareillage qui a été décrit précédemment. Les mesures de vitesses d'oxydation ont été effectuées en présence d'ADCN entre 80°C et 95°C, l'orthodichlorobenzène étant utilisé comme solvant. La quantité de polyéther mis en solution excède rarement 200 g/l, de manière à ce que la viscosité du mélange soit dans tous les cas inférieure à 50 cpo à la température de la réaction. Cette viscosité limite de 50 cpo est

largement inférieure à celle (200 cpo) au-dessus de laquelle les réactions de polymérisation radicalaire commencent à être limitées par la diffusion des réactifs dans le milieu (28).

Dans ce qui suit, nous exprimerons la quantité de polymère contenue dans la solution à oxyder par la concentration en fonction éther (et la concentration en fonction alcool, quand celle-ci ne peut pas être négligée) c'est-à-dire, la concentration équivalant au motif monomère $\text{-CH(R)-O-CH}_2\text{-}$ de masse moléculaire 44 dans le cas du polyéthylèneglycol et 58 dans le cas du polypropylèneglycol. C'est cette concentration que nous représenterons par le symbole $[\text{RH}]$ et que nous exprimerons en mol.l^{-1} .

V-2. ETUDE CINETIQUE EN VITESSE INITIALE

L'oxydation des polyéthers n'a fait l'objet que de peu d'études, effectuées dans des conditions diverses : autoxydation en phase solide et liquide (10), oxydation en phase solide en présence d'initiateur (9) et oxydation en phase liquide en présence d'initiateur (8).

V-21. Résultats expérimentaux

L'étude que nous avons entreprise a été faite en mesurant la vitesse initiale d'oxydation des polyéthylèneglycols et polypropylèneglycols en solution dans l'orthodichlorobenzène et en présence d'ADCN. On a constaté que pour les faibles taux d'avancement utilisés ($< 0,5 \%$), 90 % de l'oxygène absorbé est transformé en oxygène peroxydique et que, dans les conditions de l'étude, on peut négliger la vitesse d'autoxydation thermique.

Les différents facteurs pouvant modifier la vitesse d'oxydation ont été examinés successivement :

a) Influence de la pression d'oxygène

La vitesse d'oxydation des polyéthylèneglycols et polypropylèneglycols garde une valeur constante pour des pressions d'oxygène comprises entre 500 et 1 000 mm de mercure et on a constaté que la vitesse de rotation de l'agitateur ne limitait pas la vitesse d'absorption de l'oxygène. Dans les conditions de l'étude ($85 < t^{\circ}\text{C} < 95$ et $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$), la réaction d'oxydation n'est donc pas limitée par la diffusion de l'oxygène dissous dans le milieu.

b) Influence de la concentration en initiateur

La constante de vitesse de décomposition de l'ADBN est pratiquement indépendante de la viscosité du milieu (29) ; il est vraisemblable que cette propriété est valable pour d'autres composés de type azonitrile et en particulier pour l'ADCN dont la décomposition relève du même mécanisme. Si l'on admet que le facteur d'efficacité est également peu affecté par la viscosité (dans le cas présent $\eta < 50 \text{ cpo}$), la vitesse d'initiation, qui est proportionnelle à la concentration en ADCN, est en outre définie par une loi unique quelle que soit la viscosité du milieu :

$$V_i = e.k_d [\text{ADCN}]$$

Les mesures de vitesses d'oxydation du polyéthylèneglycol et du polypropylèneglycol en présence de quantités variables d'ADCN ont montré que la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'initiation.

Les résultats obtenus dans le cas du polyéthylèneglycol ($\overline{M}_n = 25\ 000$) sont donnés dans le tableau X.

- TABLEAU X -

ORDRE PAR RAPPORT A L'ADCN DANS L'OXYDATION DU PEG ($\overline{M}_n = 25\ 000$)

$t = 94^\circ\text{C}$; solvant : orthodichlorobenzène ; $[\text{RH}] = 4,56\ \text{mol.l}^{-1}$

$[\text{ADCN}]$ mol.l^{-1}	$10^5 \cdot V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^4 V/[\text{ADCN}]^{1/2}$	$\lambda \approx \frac{V}{V_1}$
0,030	3,72	2,15	20
0,010	2,28	2,28	37
0,005	1,62	2,29	53

c) Influence de la concentration en polyéther et de sa masse moléculaire

Les résultats des mesures de vitesses initiales d'oxydation d'échantillons de polyéthylèneglycols de différentes masses moléculaires sont transcrits dans le tableau XI. Les expériences ont été réalisées à 94°C en présence de $0,03\ \text{mol.l}^{-1}$ d'ADCN, le solvant utilisé étant l'orthodichlorobenzène. La structure des polyglycols est telle que quand la masse moléculaire diminue, la proportion relative des fonctions hydroxyle terminales augmente vis-à-vis des fonctions éther de la chaîne. C'est pourquoi les concentrations de ces fonctions dans le milieu réactionnel ont été portées dans le tableau XI ;

on a opéré de sorte que la somme de ces concentrations soit constante ($4,56 \text{ mol.l}^{-1}$). Les deux dernières valeurs du tableau correspondent au triéthylèneglycol ($M = 150$) et au diéthylèneglycol ($M = 106$).

- TABLEAU XI -

OXYDATION DES POLYETHYLENEGLYCOLS DE DIFFERENTES MASSES MOLECULAIRES

$t = 94^{\circ}\text{C}$; solvant : orthodichlorobenzène ; $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

$\bar{M}_n$	$[\text{éther}]$ mol.l^{-1}	$[\text{alcool}]$ mol.l^{-1}	$10^5 . V$ $\text{mol.l}^{-1} . \text{s}^{-1}$
25 000	4,54	0,0164	3,72
10 000	4,52	0,0426	3,35
6 000	4,48	0,0748	3,22
3 000	4,43	0,133	2,92
1 000	4,18	0,377	2,22
150	2,28	2,28	1,11
106	1,52	3,04	0,73

Afin de mettre en évidence l'influence des groupements hydroxyle terminaux, on a effectué l'oxydation de mélanges de butanol-1 et de polyéthylèneglycol de masse moléculaire 25 000 en proportions variables et en conservant la concentration totale (éther + alcool) constante. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 9.

Dans le cas des polypropylèneglycols, on observe également que la vitesse d'oxydation diminue quand la masse moléculaire diminue (tableau XII).

- TABLEAU XII -

OXYDATION DES POLYPROPYLENEGLYCOLS DE DIFFERENTES MASSES MOLECULAIRES

$t = 94^{\circ}\text{C}$; solvant : orthodichlorobenzène ; $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

$\bar{M}_n$	$[\text{éther}]$ mol.l^{-1}	$[\text{alcool}]$ mol.l^{-1}	$10^5 \cdot V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
2 000	4,30	0,26	4,42
400	3,36	1,20	1,76
192	2,28	2,28	1,27
134	1,52	3,04	0,70

L'influence de la concentration en polymère sur la vitesse d'oxydation a été étudiée dans le cas des polyéthylèneglycols de masses moléculaires 25 000, 3 000 et 1 000 et du polypropylèneglycol ($M = 10^6$). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XIII et sur la figure 10 dans le cas des polyéthylèneglycols, $[\text{RH}]$ représentant la concentration totale (éther + alcool) ; ils mettent en évidence l'augmentation du rapport $V/[\text{RH}]$ quand $[\text{RH}]$ diminue.

- TABLEAU XIII -

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN POLYETHERSolvant : orthodichlorobenzène ; $[ADCN] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

	$\overline{M}_n$	$[RH]$ mol.l^{-1}	$10^5 V$ $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^5 V/[RH]$
PEG $t = 94^\circ\text{C}$	25 000	4,56	3,72	0,82
		2,28	2,50	1,01
		0,91	1,52	1,67
		0,45	1,00	2,22
	3 000	9,12	4,48	0,49
		4,56	2,92	0,64
		2,28	1,98	0,87
		0,91	1,26	1,39
	1 000	13,7	4,18	0,305
		4,56	2,22	0,486
		2,28	1,52	0,666
		0,91	0,95	1,04
PPG $t = 87,8^\circ\text{C}$	10^6	0,86	1,35	1,57
		0,53	0,955	1,80
		0,39	0,795	2,04
		0,23	0,544	2,36

d) Influence de la température

Les vitesses d'oxydation des polyéthers étudiés, mesurées en présence de $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$ d'ADCN et à la concentration de $4,56 \text{ mol.l}^{-1}$, varient avec la température selon la loi d'Arrhénius. Les énergies d'activation apparentes ainsi déterminées ont respectivement pour valeurs $E_{\text{app}} = 28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le cas du polyéthylèneglycol et $E_{\text{app}} = 26,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le cas du polypropylèneglycol. On a observé, dans le cas des polyéthylèneglycols, que l'énergie d'activation apparente est indépendante de la masse moléculaire ($1\ 000 < \bar{M}_n < 25\ 000$).

V-22. Interprétation des résultats ; mécanisme

Les résultats expérimentaux ont tout d'abord mis en évidence que, dans les conditions opératoires utilisées, la vitesse d'oxydation des polyéthers est indépendante de la pression d'oxygène. D'autre part, la viscosité des solutions de polymère reste toujours inférieure à 50 centipoises. Cette viscosité est inférieure à la viscosité limite de 200 centipoises au-dessus de laquelle les réactions de polymérisation radicalaire (et plus particulièrement l'étape de terminaison qui fait intervenir deux macroradicaux) sont influencées par la diffusion (28).

Ces résultats conduisent à penser que l'oxydation des polyéthers, telle qu'elle a été réalisée, n'est pas limitée par la diffusion des réactifs dans le milieu et que l'influence de la viscosité sur les processus chimiques de la réaction est faible.

La variation de la vitesse d'oxydation avec la masse moléculaire du polyéther a pu être attribuée à la présence aux extrémités de la chaîne macromoléculaire des groupements hydroxyle. On constate (figure 9) que quand

la proportion relative des fonctions alcool augmente (soit à cause de la plus faible masse moléculaire du polyéther étudié, soit par addition de quantités croissantes de butanol-1), la vitesse d'oxydation diminue très fortement, principalement pour les faibles concentrations en alcool. L'oxydation des polyéthylèneglycols et polypropylèneglycols doit être considérée comme la cooxydation des groupements "éther" composant les chaînes macromoléculaires et des groupements "alcool" situés aux extrémités de ces chaînes. L'interprétation du phénomène d'inhibition observé au voisinage de l'éther pur (masses moléculaires élevées) permet de conclure que la constante de recombinaison des radicaux peroxydiques formés aux extrémités des chaînes en α du groupement OH est supérieure à celle relative aux groupements éther de la chaîne :

$$(k_t)_{\text{alcool}} \gg (k_t)_{\text{éther}}$$

Or, il a été montré (25) que la constante k_t des alcools est supérieure à $2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1}$, valeur supérieure à celle obtenue dans le cas des éthers : $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1}$ (chapitre III), ce qui confirme l'inégalité ci-dessus.

Les résultats obtenus en faisant varier la vitesse d'initiation montrent que la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en initiateur (tableau X). L'ordre 1/2 par rapport à la vitesse d'initiation est donc sensiblement vérifié dans le cas des polyéthers.

Les variations de la vitesse d'oxydation avec la concentration en polyéther montrent que le rapport $V/[\text{RH}]$ ne garde pas une valeur constante (tableau XIII). Contrairement à ce que l'on a observé dans le cas des éthers monofonctionnels, l'ordre 1 par rapport à la concentration en éther n'est pas vérifié dans le cas des polyéthers.

Ces variations non linéaires de la vitesse d'oxydation pourraient être attribuées à une influence du solvant. On sait, en effet, que la nature du solvant peut avoir des répercussions sur la vitesse d'oxydation des hydrocarbures. Une étude très détaillée de ce phénomène a été réalisée dans le cas du cyclohexène (30) ; les effets de solvant observés s'y traduisent par une augmentation de la vitesse d'oxydation par rapport à la vitesse obtenue en présence d'un diluant idéal ; ainsi la vitesse d'oxydation du cyclohexène à la concentration de 2 mol.l^{-1} dans le chlorobenzène et le métadichlorobenzène est supérieure de 50 % à celle que l'on devrait obtenir théoriquement.

On peut, dans le cas des polyéthylèneglycols, évaluer la vitesse d'oxydation que l'on devrait théoriquement observer, à partir des résultats obtenus (tableau VI) pour l'éther n-butylique dont la molécule comporte le groupement $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ (à 94°C , $k_p k_t^{-1/2} = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$). D'après ce que nous avons vu, la présence des groupements hydroxyle entraîne une diminution de la vitesse globale d'oxydation (figure 9) ; en prenant donc comme référence la vitesse d'oxydation de l'éther n-butylique et en tenant compte de l'influence de la concentration en groupements OH, on peut obtenir les droites de dilution théoriques 1', 2' et 3' correspondant aux courbes de dilution expérimentales 1, 2 et 3 des polyéthylèneglycols ayant respectivement pour masses moléculaires 25 000, 3 000 et 1 000 (figure 10). La comparaison de ces courbes deux à deux met en évidence, pour les faibles concentrations, une vitesse d'oxydation bien supérieure à la vitesse théorique (pour $[\text{RH}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$, on a $V_{\text{expérimentale}}/V_{\text{théorique}} \simeq 3,2$), cet effet s'atténuant quand la concentration augmente (pour $[\text{RH}] = 5 \text{ mol.l}^{-1}$, le rapport est voisin de 1,6 quelle que soit la masse moléculaire considérée).

Des effets d'augmentation de la vitesse aussi importants, principalement pour les faibles concentrations, ne peuvent être attribués uniquement

à une influence du solvant, d'autant plus que ce même solvant (orthodichlorobenzène) ne produit pas d'écarts importants à la linéarité dans le cas de l'oxydation des éthers monofonctionnels (chapitres I et II).

On est alors amené à envisager l'intervention, dans l'oxydation des polyéthers, d'étapes de propagation interne s'ajoutant à l'étape de propagation classique et par lesquelles un radical peroxydique fixé sur une chaîne macromoléculaire pourrait arracher un atome d'hydrogène voisin, sur la même macromolécule :



ou



L'existence d'un tel processus de propagation interne a déjà été envisagée dans le cas de l'oxydation du polypropylène (31) et a été mise en évidence (32) dans le cas de l'oxydation des hydrocarbures de formule générale $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - (\text{CH}_2)_x - \text{CH} (\text{CH}_3)_2$ où x prend les valeurs 0, 1, 2 et 3. Il a été montré, dans ce dernier cas, que la propagation interne n'intervient que pour les hydrocarbures dont les valeurs de x sont égales à 1 et 2, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'un cycle à 6 ou 7 atomes. C'est ce que nous envisageons dans le cas des polyéthers.

Dans l'oxydation des polyéthers, la vitesse de propagation classique V_p doit alors être augmentée de la vitesse de propagation interne V_{p_0} pour

obtenir la vitesse totale de propagation, assimilée en chaînes cinétiques longues à la vitesse d'oxydation V :

$$V = V_{p_o} + V_p$$

Cette vitesse peut être exprimée en fonction des concentrations en radicaux peroxydiques $[RO_2^*]$ et en éther $[RH]$ et des constantes de propagation classique k_p et de propagation interne k_{p_o} :

$$V = k_{p_o} [RO_2^*] + k_p [RO_2^*] [RH]$$

L'importance relative des deux processus de propagation est donnée par la valeur du rapport V_{p_o}/V_p :

$$\frac{V_{p_o}}{V_p} = \frac{V}{V_p} - 1 = \frac{k_{p_o}}{k_p [RH]}$$

Dans cette expression, le rapport V/V_p n'est autre que le rapport V expérimentale/ V théorique calculé précédemment pour des concentrations $[RH]$ différentes (figure 10). Si l'on admet pour k_p la valeur déterminée dans le cas de l'éther n-butylique (à 94°C, $k_p \simeq 3,8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$), on peut évaluer la valeur de k_{p_o} :

$$k_{p_o} = k_p [RH] \left(\frac{V}{V_p} - 1 \right)$$

Soit, dans le cas des polyéthylèneglycols à 94°C :

$$\text{pour } [RH] = 1 \text{ mol.l}^{-1}, k_{p_o} \simeq 8 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{pour } [RH] = 5 \text{ mol.l}^{-1}, k_{p_o} \simeq 12 \text{ s}^{-1}$$

Ces valeurs voisines de k_{p_o} obtenues pour des concentrations très différentes témoignent en faveur de l'existence du processus de propagation interne et permettent d'en évaluer l'importance. Par la méthode simple utilisée, on rend compte du fait que les courbes expérimentales vitesse-concentration se situent au-dessus des droites théoriques (figure 10).

Cependant, l'accord n'est pas quantitatif car ce que nous venons de voir ne rend pas compte de la courbure des courbes vitesse-concentration. Des facteurs annexes peuvent entrer en jeu pour expliquer cette courbure. Nous allons montrer que l'on peut, par exemple, en rendre compte en introduisant le nombre n de propagations internes successives pouvant se développer à partir d'un radical peroxydique initial et en supposant que ce nombre n est limité (c'est-à-dire que le radical peroxydique de rang n ne pourrait plus donner lieu à une propagation interne). Le nombre n représenterait en réalité une moyenne entre les nombres de propagations internes successives ayant effectivement lieu.

Le schéma réactionnel proposé (tableau XIV) fait intervenir, pour chaque type de radical peroxydique : une réaction de propagation interne, telle que nous l'avons définie ci-dessus, ayant pour constante de vitesse k_{p_o} , une réaction de propagation classique avec une autre molécule (constante de vitesse k_p) et les réactions de recombinaison avec chacun des radicaux peroxydiques présents dans le milieu (constante de vitesse k_t). On a représenté par R_oH le polyéther non oxydé et $R_oO_2^\cdot$ le radical peroxydique correspondant. $R_1^\cdot$ représente le radical produit par la réaction de propagation interne du radical $R_oO_2^\cdot$; il donne par fixation d'oxygène le radical peroxydique $R_1O_2^\cdot$ qui peut donner lieu à une deuxième propagation interne et produire le radical $R_2^\cdot$. Ainsi, de proche en proche, le radical peroxydique initial $R_oO_2^\cdot$ peut conduire à la formation du radical $R_nO_2^\cdot$ par n réactions successives de propagation interne.

Chacun des radicaux peroxydiques intermédiaires $R_jO_2^\cdot$ peut en outre réagir sur le substrat R_OH par une réaction de propagation intermoléculaire et intervenir dans des recombinaisons avec chacune des espèces peroxydiques présentes dans le milieu (représentées dans le schéma par $\sum_0^n R_jO_2^\cdot$).

A partir de ce schéma réactionnel, on peut exprimer la vitesse d'oxydation.

Les chaînes cinétiques étant longues (tableau X), on peut écrire que la vitesse d'absorption de l'oxygène est égale à la somme des vitesses de propagation :

$$V = k_{p_o} \sum_{j=0}^{j=n-1} [R_jO_2^\cdot] + k_p [R_OH] \sum_{j=0}^{j=n} [R_jO_2^\cdot] \quad (VII)$$

Dans cette expression, le premier terme représente la somme des vitesses de propagation interne et le deuxième terme la somme des vitesses de propagation intermoléculaire, n étant le nombre de propagations internes successives.

En appliquant le principe de l'état quasi-stationnaire à l'ensemble des radicaux présents dans le milieu, on peut écrire :

$$V_i = V_t = k_t \left(\sum_{j=0}^{j=n} [R_jO_2^\cdot] \right)^2$$

ou

$$\sum_{j=0}^{j=n} [R_jO_2^\cdot] = V_i^{1/2} k_t^{-1/2}$$

Ce même principe appliqué aux radicaux $R_j^\bullet$ et $R_jO_2^\bullet$ conduit aux équations :

$$\frac{d[R_j^\bullet]}{dt} = 0 = k_{p_o} [R_{j-1}O_2^\bullet] - k [R_j^\bullet] [O_2]$$

$$\frac{d[R_jO_2^\bullet]}{dt} = 0 = k [R_j^\bullet] [O_2] - k_{p_o} [R_jO_2^\bullet] - k_p [R_jO_2^\bullet] [R_oH] - k_t [R_jO_2^\bullet] \sum_{j=0}^{j=n} [R_jO_2^\bullet]$$

En combinant ces deux équations, on peut obtenir $[R_jO_2^\bullet]$ en fonction de $[R_{j-1}O_2^\bullet]$:

$$[R_jO_2^\bullet] = [R_{j-1}O_2^\bullet] \frac{k_{p_o}}{k_{p_o} + k_p [R_oH] + k_t^{1/2} v_i^{1/2}}$$

Le premier terme $[R_oO_2^\bullet]$, à partir duquel on peut calculer tous les autres par récurrence, est obtenu en exprimant la quasi-stationnarité de la concentration en radicaux $R_o^\bullet$ et $R_oO_2^\bullet$:

$$[R_oO_2^\bullet] = \frac{v_i + k_p k_t^{-1/2} v_i^{1/2} [R_oH]}{k_{p_o} + k_p [R_oH] + k_t^{1/2} v_i^{1/2}}$$

L'expression (VII) de la vitesse devient, pour n propagations internes :

$$v = k_t^{-1/2} v_i^{1/2} [RH] + \left(v_i + k_p k_t^{-1/2} v_i^{1/2} [RH] \right) \sum_{j=1}^{j=n} \left(\frac{k_{p_o}}{k_{p_o} + k_p [RH] + k_t^{1/2} v_i^{1/2}} \right)^j$$

La confrontation entre cette équation et les résultats expérimentaux $v = f([RH])$ a été effectuée sur ordinateur.

Connaissant V_i et k_t , on détermine k_p et k_{p_0} tels que la différence entre les valeurs de $V = f([RH])$ calculées et les valeurs expérimentales soit minimale, en prenant successivement pour n les valeurs 1, 2, 3, 4 et 5.

Dans le cas des polyéthylèneglycols à 94°C, on a $V_i = 1,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une concentration de 0,03 mol.l⁻¹ en ADCN et on considère la constante k_t égale à $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, valeur déterminée dans le cas des éthers. Les écarts minima ($\leq 1\%$) entre la vitesse calculée et la vitesse expérimentale sont notés pour $n = 3$ quelle que soit la masse moléculaire (25 000, 3 000 et 1 000), ce qui voudrait dire qu'en moyenne trois propagations internes successives se développent à partir de chaque point d'attaque initial. Les valeurs de k_p et k_{p_0} obtenues sont données dans le tableau XV.

- TABLEAU XV -

OXYDATION DES POLYETHYLENEGLYCOLS

CONSTANTES DE PROPAGATION

$t = 94^\circ\text{C}$; solvant : orthodichlorobenzène ; $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

$\overline{M}_n$	k_p $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$	k_{p_0} s^{-1}
25 000	3,34	13,8
3 000	2,17	14,6
1 000	1,47	12,2

Les valeurs de k_p , voisines de celles évaluées précédemment, sont indépendantes de la masse moléculaire ; k_{p_o} est donc caractéristique de la propagation interne pour une succession donnée de motifs monomères, à la température considérée. Les variations apparentes de k_p en fonction de la masse moléculaire sont probablement dues au fait que l'on a pris $k_t = 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ dans tous les cas. En réalité quand la masse moléculaire est faible, la teneur en groupements alcool augmente et la constante k_t globale doit prendre une valeur supérieure à $10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ (intermédiaire entre celle des éthers et celle des alcools). Il est donc vraisemblable que la valeur de $k_p = 3,34 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ est la plus représentative du groupement $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ du polyéthylèneglycol. Cette dernière valeur est à rapprocher de celle obtenue dans le cas de l'éther n-butylique à la même température (tableau VI) : $k_p k_t^{-1/2} = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}$, soit, pour $k_t = 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, la valeur $k_p = 3,82 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Dans le cas du polypropylèneglycol ($\bar{M}_n = 10^6$) le mécanisme proposé rend compte des résultats expérimentaux pour $n = 2$. A $87,8^\circ\text{C}$ ($V_i = 0,81 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), en prenant $k_t = 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, on détermine les valeurs $k_p = 8,43 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{p_o} = 12,2 \text{ s}^{-1}$.

Les résultats expérimentaux ont également mis en évidence que la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'initiation (tableau X). La forme de l'équation (VIII) où V_i intervient dans différents facteurs laisse prévoir un ordre complexe par rapport à V_i mais, si l'on tient compte des valeurs de k_p et k_{p_o} déterminées ci-dessus, on constate que la valeur de V_i est faible devant celle de $k_p k_t^{-1/2} V_i^{1/2}$ et de même que le terme $k_t^{1/2} V_i^{1/2}$ est petit devant $k_{p_o} + k_p [\text{RH}]$, pour des concentrations suffisamment élevées en polyéther ($[\text{RH}] \geq 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Dans ces conditions, on voit que l'ordre $1/2$ déterminé expérimentalement est en accord avec l'expression (VIII) de la vitesse.

Le schéma réactionnel proposé et l'équation de vitesse qui en découle rendent donc compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux et conduisent à la détermination des constantes k_p et k_{p_0} dont les valeurs sont voisines de celles que l'étude directe des résultats a permis d'évaluer. La cohérence de ces résultats témoigne en faveur de l'existence du processus de propagation interne dans l'oxydation des polyéthers.

V-3. ETUDE DE LA DEGRADATION DES POLYETHERS PAR OXYDATION

Ayant étudié la cinétique initiale d'oxydation des polyéthers, il était intéressant de mettre en évidence leur dégradation ; ceci suppose que les taux d'avancement utilisés soient suffisamment importants pour que les réactions consécutives à la formation d'hydroperoxyde apparaissent.

V-31. Généralités et conditions opératoires

Deux méthodes principales peuvent être utilisées pour étudier la dégradation des composés macromoléculaires : la méthode dite de relaxation de tension (33) et les méthodes de détermination des masses moléculaires, parmi lesquelles on utilise le plus souvent la mesure de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ des échantillons dégradés (10). La valeur de $[\eta]$ est liée à celle de la masse moléculaire M par une relation de la forme :

$$[\eta] = K.M^\alpha \quad (\text{IX})$$

où K et α sont des constantes qui dépendent à la fois du polymère et de la nature du solvant utilisé (rappelons que la viscosité intrinsèque est définie comme étant la limite du rapport entre la viscosité spécifique de la solution et la concentration en polymère quand celle-ci tend vers 0).

Nous avons étudié la dégradation du polyéthylèneglycol ($M = 25\ 000$) à 94°C et du polypropylèneglycol ($M = 10^6$) à $84,4^{\circ}\text{C}$. Les oxydations ont été réalisées en solution dans l'orthodichlorobenzène, en présence de $0,03\ \text{mol.l}^{-1}$ d'ADCN, jusqu'à des taux d'avancement de l'ordre de 10 % comptés par rapport à la concentration en motif monomère $\left[- \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \right]$. En remplaçant ensuite dans le réacteur l'oxygène par de l'azote, on a pu étudier la décomposition de l'hydroperoxyde dans le milieu même où il a été formé et à la même température.

Des échantillons sont prélevés en cours de réaction et analysés, de manière à connaître en fonction du temps et de la quantité d'oxygène absorbé :

- la quantité d'hydroperoxyde formé, par des dosages iodométriques d'oxygène actif,
- la viscosité intrinsèque $[\eta]$, mesurée dans un viscosimètre de type Ubbelohde,
- et l'évolution du spectre d'absorption infrarouge du polyéther.

V-32. Mise en évidence du phénomène

Les résultats des différentes analyses effectuées en cours de réaction sont présentés sur les figures 11 et 12 où les parties pointillées des courbes correspondent à la période de décomposition sous azote.

Sur ces figures, on remarque que l'hydroperoxyde est produit quantitativement pour de faibles taux d'avancement ($\leq 0,5\ \%$) et qu'il ne représente plus que 50 % de l'oxygène absorbé à la fin de la période d'oxydation.

L'instabilité de cet hydroperoxyde est ensuite mise en évidence par sa décomposition rapide sous azote.

La diminution de la viscosité intrinsèque au cours du temps indique une diminution de la masse moléculaire, ce qui met en évidence que la dégradation intervient tant pendant la période d'oxydation que pendant la période de décomposition sous azote de l'hydroperoxyde.

L'analyse infrarouge des échantillons oxydés montre l'apparition, en cours de réaction, de bandes d'absorption dans les domaines de nombres d'ondes N compris entre $3\ 600$ et $3\ 100\text{ cm}^{-1}$ (bande OH) et entre $1\ 800$ et $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ (bande $C = O$). Une bande, dont l'intensité croît pendant la période d'oxydation et diminue au cours de la réaction sous azote, a son maximum pour $N = 3\ 340\text{ cm}^{-1}$. Cette bande a pu être attribuée au O - H associé de l'hydroperoxyde (celle-ci apparaît pour $N = 3\ 360\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'hydroperoxyde de tétrahydrofuranne et pour $N = 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'hydroperoxyde de tertibutyle (34)).

La bande $C = O$ (maximum pour $N = 1\ 725\text{ cm}^{-1}$), dont l'intensité croît pendant toute la réaction, doit être due essentiellement à la formation d'esters. On a en effet procédé à l'analyse des produits formés par oxydation puis décomposition de l'hydroperoxyde de l'éther n-butylique dont la molécule comporte le groupement $-CH_2 - O - CH_2 -$ (présent dans les polyéthylèneglycols). On a ainsi mis en évidence la formation principale d'esters (0,5 mole de formiate de butyle, 0,2 mole de butyrate de butyle, 0,2 mole de butanol et 0,2 mole de butanal ont été identifiés pour une mole d'hydroperoxyde décomposé). Ayant vérifié que les absorptions par le $C = O$ de différents esters (formiate, acétate, butyrate) sont identiques à moins de 10 % près, on a pu étalonner la bande $C = O$ qui apparaît dans l'oxydation des polyéthers et évaluer ainsi approximativement la quantité de fonctions ester produites (figures 11 et 12).

L'analyse des produits d'oxydation des polyéthers par chromatographie en phase gazeuse n'a révélé la présence que de faibles quantités de produits légers, résultat que confirme une communication récente (35).

V-33. Etude quantitative de la dégradation

Une étude théorique de la dégradation des hauts polymères (36) fournit le moyen de calculer le nombre de coupures intervenant sur la chaîne macromoléculaire, à partir des mesures de viscosité intrinsèque. Dans le cas d'un polymère formé, à l'état initial, de macromolécules ayant toutes la même masse moléculaire M_0 et en supposant que les coupures se font au hasard sur les chaînes, la relation qui lie la viscosité intrinsèque au nombre de coupures a été établie (36) :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} = (1 + \alpha) \left(e^{-x} + \frac{x - \alpha}{x^{\alpha+1}} \int_0^x e^{-x} x^{\alpha} dx \right)$$

où x est le nombre de coupures par chaîne initiale
 $[\eta]_0$ la viscosité intrinsèque du polymère non dégradé
 $[\eta]$ la viscosité intrinsèque pour x coupures
 et α l'exposant de l'équation (IX) (dans le cas des polyéthylène-glycols en solution dans l'orthodichlorobenzène, on a déterminé $\alpha = 0,77$ pour les masses moléculaires comprises entre 1 000 et 25 000).

Le nombre de coupures de la chaîne macromoléculaire a ainsi pu être déterminé dans le cas du polyéthylèneglycol étudié, de masse moléculaire initiale 25 000 (soit 566 fonctions éther par molécule).

Sur la figure 13, on a porté le nombre x de coupures en fonction de la quantité d'hydroperoxyde décomposé, représentée par la différence entre les quantités d'oxygène absorbé et d'oxygène actif dosé. On constate que l'on obtient une droite (la partie pointillée correspond à la période de décomposition sous azote de l'hydroperoxyde). On constate de même que la quantité d'ester formé varie linéairement avec la quantité d'hydroperoxyde décomposé. Ces résultats mettent en évidence que les coupures de la chaîne et l'apparition des fonctions ester sont dues à la décomposition des groupements hydroperoxyde.

A la fin de la réaction, le nombre de groupements hydroperoxyde formés puis décomposés (connu par la quantité totale d'oxygène absorbé) est de 52 par chaîne macromoléculaire initiale tandis que le nombre de coupures est de 27 ; ceci semble indiquer qu'en moyenne un groupement hydroperoxyde sur deux participe, par sa décomposition, à la dégradation du polymère. On constate, de manière analogue (figure 13), qu'environ 90 % des groupements hydroperoxyde décomposés conduisent à la formation d'un groupement ester.

Au temps 260 mn de la réaction (fin de la période d'oxydation et début de la période de décomposition sous azote), la pente des courbes d'évolution des produits d'oxydation du polyéthylèneglycol (figure 11) permet de calculer les vitesses suivantes :

- Vitesse d'absorption d'oxygène	$V_{O_2} \simeq 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Vitesse d'accumulation de l'hydroperoxyde	$V_{RO_2H} \simeq 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Vitesse de formation des fonctions ester	
┌ période d'oxydation	$V_{\text{ester}} \simeq 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
└ période de décomposition sous N_2	$V'_{\text{ester}} \simeq 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- Vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde sous N_2	$(V'_d)_{RO_2H} \simeq 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

On constate que la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde est nettement supérieure sous atmosphère inerte qu'en présence d'oxygène

$$\left((v'_d)_{RO_2H} > (v_d)_{RO_2H} = v_{O_2} - v_{RO_2H} \right)$$

qui semble avoir un effet inhibiteur sur la réaction de décomposition. On constate également que la vitesse de formation des fonctions ester est peu différente de la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde, tant en présence d'oxygène que sous atmosphère d'azote.

Dans le cas du polypropylèneglycol ($M = 10^6$), les courbes d'évolution des produits d'oxydation ont été établies (figure 12) ; la masse moléculaire étant très élevée, on constate que la viscosité diminue très fortement dès les premiers instants de la réaction. Le nombre de coupures n'a pas pu être calculé, la valeur de α n'ayant pu être déterminée, faute d'étalons de masses moléculaires connues. Il est cependant vraisemblable que les phénomènes observés dans le cas du polypropylèneglycol sont peu différents de ceux relatifs au polyéthylèneglycol, si l'on considère la similitude entre les figures 11 et 12.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cas particulier de l'oxydation du polyéthylèneglycol ($M = 25\ 000$) en solution dans l'orthodichlorobenzène en présence d'ADCN à 94°C a permis de confirmer la formation d'hydroperoxyde, en tant que produit primaire, et de mettre en évidence que sa décomposition est responsable de l'apparition des fonctions carboxyliques et des coupures de la chaîne macromoléculaire.

CONCLUSION

L'étude cinétique de l'oxydation du tétrahydrofurane en phase liquide par l'oxygène moléculaire, en présence d'azodiisobutyronitrile, a permis d'établir que la réaction s'effectue selon un mécanisme en chaînes cinétiques longues, par radicaux libres, et que sa vitesse est donnée par l'expression :

$$V = k_p k_t^{-1/2} V_i^{1/2} [RH]$$

Le mécanisme représentatif de l'oxydation du tétrahydrofurane a pu être ensuite étendu au cas de l'oxydation d'éthers de structures différentes, pour chacun desquels l'oxydabilité $k_p k_t^{-1/2}$ et l'énergie d'activation E_p de l'étape de propagation ont été déterminées. L'influence de la structure de l'éther sur son oxydabilité a été discutée ; la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle, en position α de l'atome d'oxygène fonctionnel, augmente l'oxydabilité des éthers de type aliphatique et cyclique ; cet effet ne se retrouve pas dans le cas des éthers de type benzylique étudiés. Les éthers cycliques sont plus oxydables que les éthers aliphatiques correspondants.

La méthode des cooxydations a permis de déterminer une valeur approchée des constantes k_p et k_t de chaque éther ainsi que les réactivités relatives r_A et r_B des deux constituants de chaque couple envisagé. La cooxydation des éthers entre eux, puis des éthers avec des hydrocarbures dont les valeurs de k_t sont connues, a montré que les constantes de recombinaison des radicaux peroxydiques des différents éthers ont des valeurs voisines et peu différentes de celle relative au cyclohexène :

$$(k_t)_{\text{éthers}} \simeq 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1}$$

La détermination des constantes cinétiques r_A et r_B a permis de classer les éthers étudiés par ordre de réactivité croissante vis-à-vis des radicaux peroxydiques : éther n-butylique, éther isopropylique, éther α -méthylbenzylique, tétrahydrofuranne, méthyl-2 tétrahydrofuranne et éther benzylique. Ce classement est respecté par les valeurs des oxydabilités, déterminées par oxydation des éthers purs.

L'oxydation des polyéthers (polyéthylèneglycol et polypropylèneglycol) conduit, dans sa phase initiale, à la formation quantitative d'hydroperoxyde dont la décomposition ultérieure est responsable de la dégradation de la chaîne macromoléculaire. L'étude de la réaction en cinétique initiale a conduit à envisager, dans le cas des polyéthers, l'existence d'un processus de propagation interne de la chaîne cinétique qui s'ajouterait au processus de propagation intermoléculaire classique tel qu'il a été observé dans le cas des éthers monofonctionnels.

La cohérence de l'ensemble des résultats montre le bien fondé de l'application aux éthers du mécanisme d'oxydation en chaînes par radicaux libres.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.M. CLOVER
J. amer. chem. Soc., 1922, 44, 1 107.
1924, 46, 419.
- (2) A. RIECHE
Angew. Chem., 1958, 70, 251.
- (3) A. ROBERTSON
Nature, 1948, 162, 153.
- (4) D.B. SHARP et T.M. PATRICK Jr.
J. org. Chem., 1961, 26, 1 389.
- (5) G.O. SCHENCK, H.D. BECKER, K.H. SCHULTE-ELTE et C.H. KRAUCH
Chem. Ber., 1963, 96, 509.
- (6) a - L. DEBIAIS, M. NICLAUSE et M. LETORT
C.R. Acad. Sci., 1954, 239, 539 et 1 040.
J. chim. Phys., 1959, 56, 41, 63 et 69.
- b - L. DEBIAIS, P. HORSTMANN, M. NICLAUSE et M. LETORT
C.R. Acad. Sci., 1954, 239, 587.
J. chim. Phys., 1959, 56, 54.
- (7) J.L. BOLLAND
Quart. Rev., 1949, 3, 1.

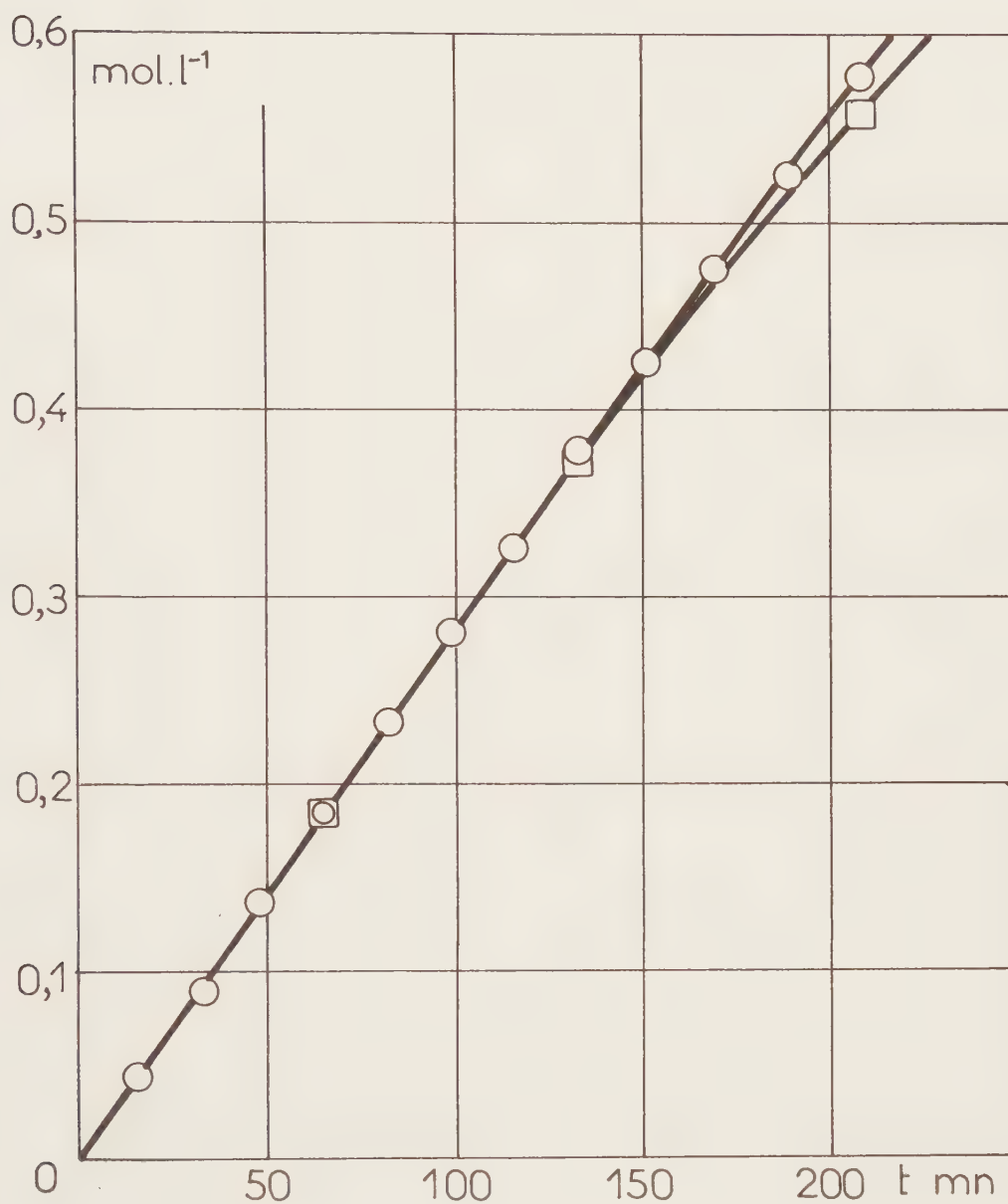
- (8) W.G. LLOYD
J. chem. Engng. Data, 1961, 6, 541.
J. Polymer Sci. (part. A), 1963, 1, 2 551.
- (9) P.M. NORLING et A.V. TOBOLSKY
Rubber chem. Technol., 1966, 39, 278.
- (10) L. DULOG et G. STORCK
Makromol. Chem., 1966, 91, 50.
- (11) J. ALAGY, G. CLEMENT et J.C. BALACEANU
Bull. Soc. chim., 1959, 1 325.
1960, 1 495.
1961, 1 303 et 1 792.
- (12) C. WALLING
Free radicals in solution, John Wiley and Sons, New-York, 1957.
- (13) H. REIN et R. CRIEGEE
Angew. Chem., 1950, 62, 120.
- (14) J. MITCHELL, I.M. KOLTHOFF, E.S. PROSKAUER et A. WEISSBERGER
Organic analysis, Interscience Publishers Inc., New-York, 1953.
- (15) L. BATEMAN et A.L. MORRIS
Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 1 031.
- (16) E.T. DENISOV
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1960, 45.
- (17) S.W. BENSON
J. chem. Phys., 1964, 40, 1 007.
- (18) C. WALLING et L. HEATON
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 38.
- (19) S. MURAI, N. SONODA et S. TSUTSUMI
Bull. chem. Soc. Jap., 1963, 36, 527.
- (20) G.A. RUSSELL et R.C. WILLIAMSON
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2 364.

- (21) P.T. LANSBURY, V.A. PATTISON, J.D. SIDLER et J.B. BIEBER
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 78.
- (22) G.A. RUSSELL
J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 5 011.
1955, 77, 4 583.
1956, 78, 1 041 et 1 047.
- (23) H.W. MELVILLE et S. RICHARDS
J. chem. Soc., 1954, 944.
- (24) N.N. SEMENOV
Some problems of chemical kinetics and reactivity (vol.1)
Pergamon Press, Londres, 1958.
- (25) C. PARLANT, I. SEREE DE ROCH et J.C. BALACEANU
Bull. Soc. chim., 1964, 3 136.
- (26) M. SZWARC
Discuss. Faraday Soc., 1951, 10, 143.
- (27) M.B. NEIMAN
Aging and stabilization of polymers. Consultants bureau
Editeur, New-York, 1965.
- N. GRASSIE
Chemistry of high polymer degradation processes. Butterworths,
Londres, 1956.
- (28) J.C. BEVINGTON
Radical polymerization. Academic press, Londres, 1961.
- (29) P.E. MESSERLE, S.R. RAFIKOV et G.P. GLADYSHEV
Dokl. Phys. Chem., 1966, 166, 7.
- (30) D.G. HENDRY et G.A. RUSSELL
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2 368.
- (31) L. DULOG, E. RADLMANN et W. KERN
Makromol. Chem., 1963, 60, 1.

- (32) F.F. RUST
J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 4 000.
- (33) P.M. NORLING, T.C.P. LEE et A.V. TOBOLSKY
Rubber chem. Technol., 1965, 38, 1 198.
- (34) C. WALLING et L. HEATON
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 48.
- (35) L. DULOG
Angew. Chem., 1967, 79, 192.
- (36) J. DURUP
J. Chim. phys., 1954, 51, 64.

Nous remercions vivement les sociétés NAPHTACHIMIE et HOECHST qui ont mis gracieusement à notre disposition des échantillons de poly-éthers de leur fabrication.

Figure 1 - Oxydation du tétrahydrofuranne



$t = 65^{\circ}\text{C}$; $[\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{THF}] = 12,3 \text{ mol.l}^{-1}$

○ O₂ absorbé ; □ O₂ actif dosé

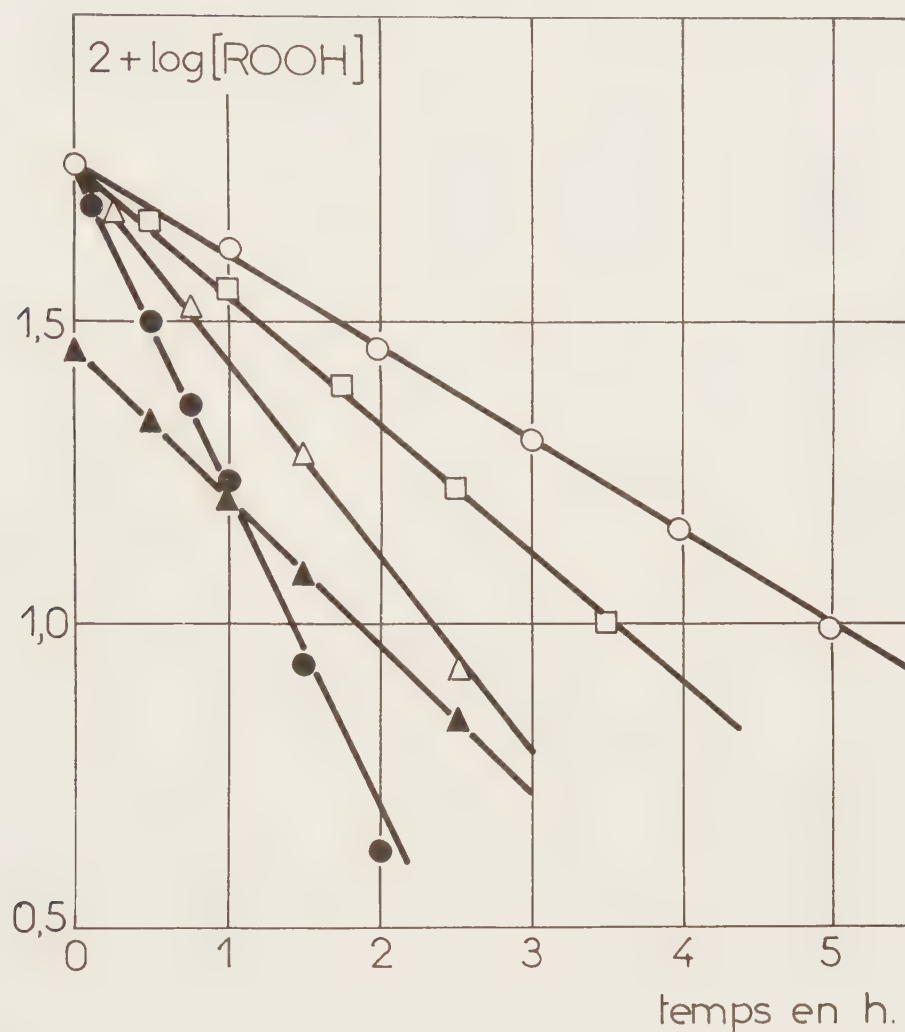
Figure 2 - Oxydation du tétrahydrofurane



$t = 60^{\circ}\text{C}$; $[\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$

o solvant : orthodichlorobenzène ; □ solvant : eau

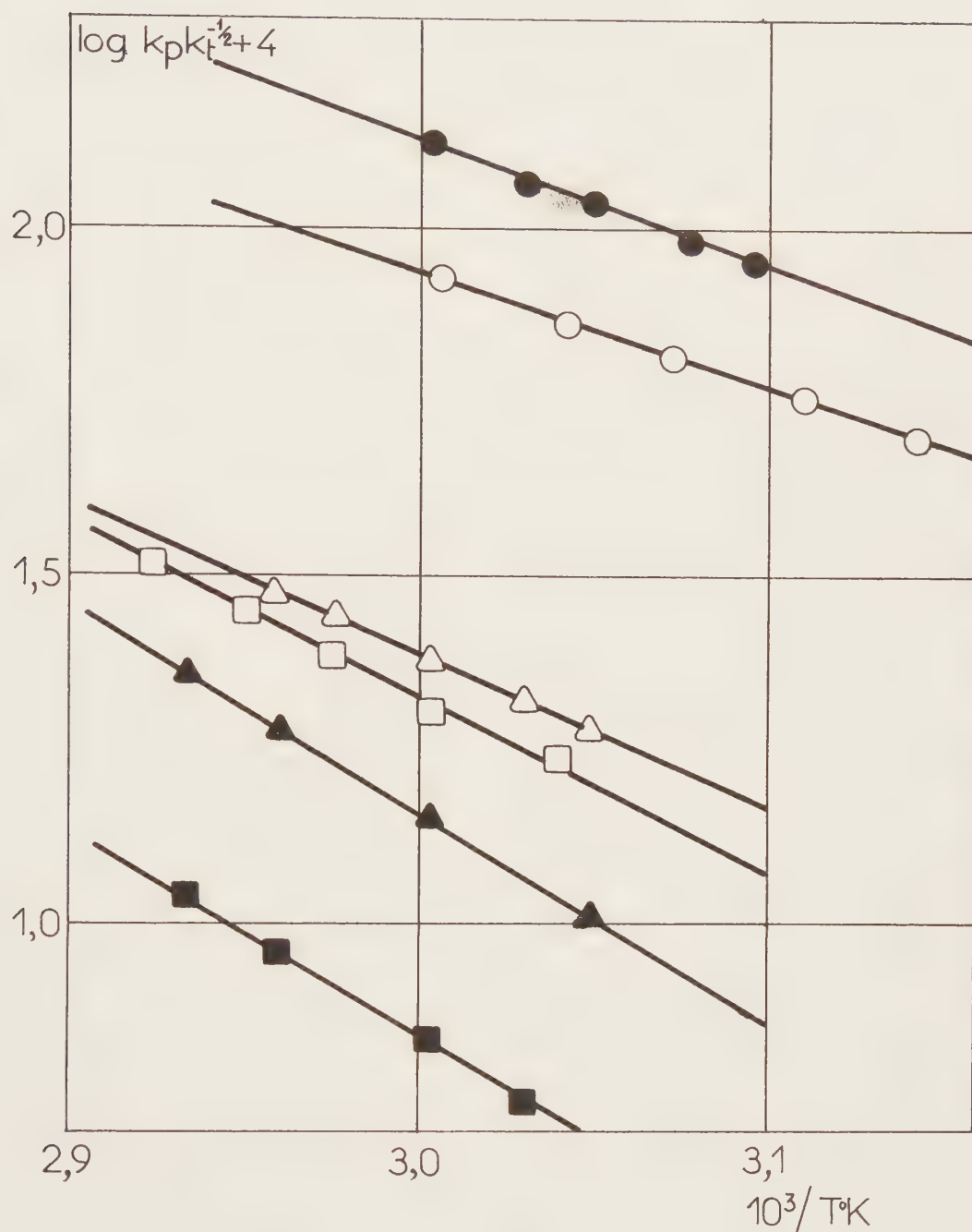
Figure 3 - Décomposition de l'hydroperoxyde de tétrahydrofuranne



Solvant : orthodichlorobenzène

$$\begin{aligned}
 [\text{ROOH}]_0 &= 0,57 \text{ mol.l}^{-1} & - & \begin{cases} \circ & t = 110^\circ\text{C} \\ \square & t = 114^\circ\text{C} \\ \triangle & t = 119^\circ\text{C} \\ \bullet & t = 124,5^\circ\text{C} \end{cases} \\
 [\text{ROOH}]_0 &= 0,28 \text{ mol.l}^{-1} & & \begin{cases} \blacktriangle & t = 119^\circ\text{C} \end{cases}
 \end{aligned}$$

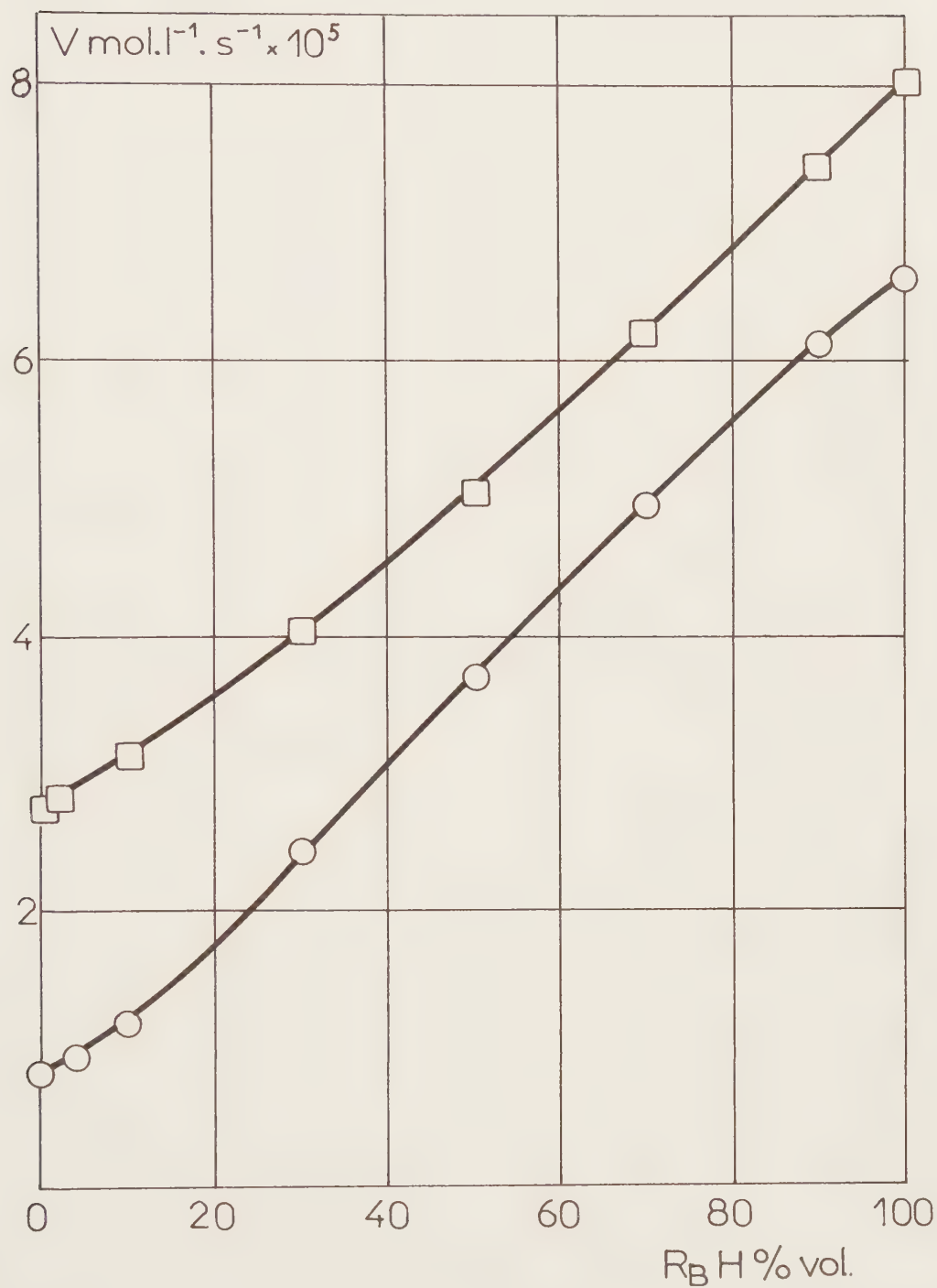
Figure 4 - Oxydabilités des éthers



$$[ADBN] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$$

- éther benzylique
- méthyl-2 tétrahydrofuranne
- △ tétrahydrofuranne
- éther α-méthylbenzylique
- ▲ éther isopropylique
- éther n-butylique

Figure 5 - Cooxydation des éthers entre eux



$t = 60^\circ \text{C}$; $[\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$

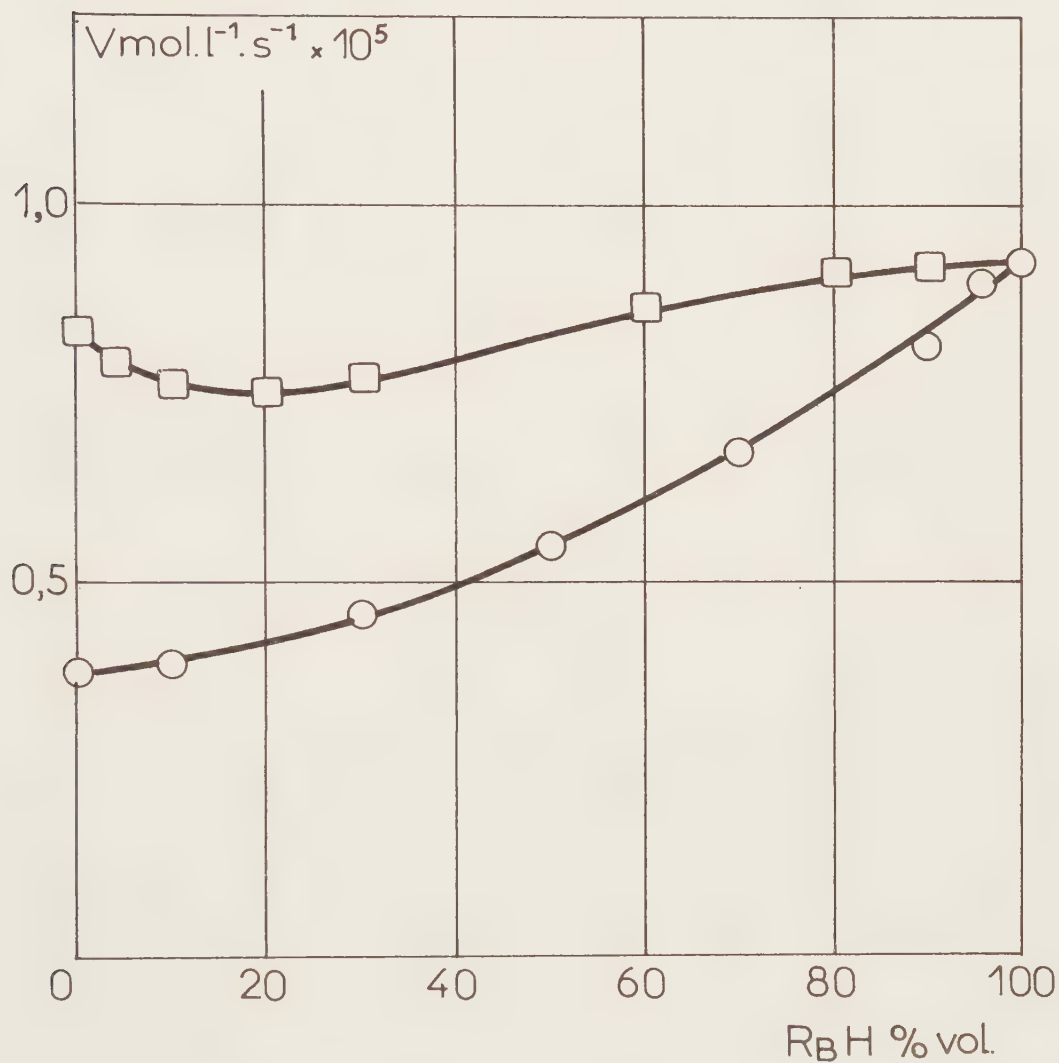
□ $R_A H = \text{tétrahydrofuranne}$

$R_B H = \text{méthyl-2 tétrahydrofuranne}$

○ $R_A H = \text{éther } \alpha\text{-méthylbenzylique}$

$R_B H = \text{éther benzylique}$

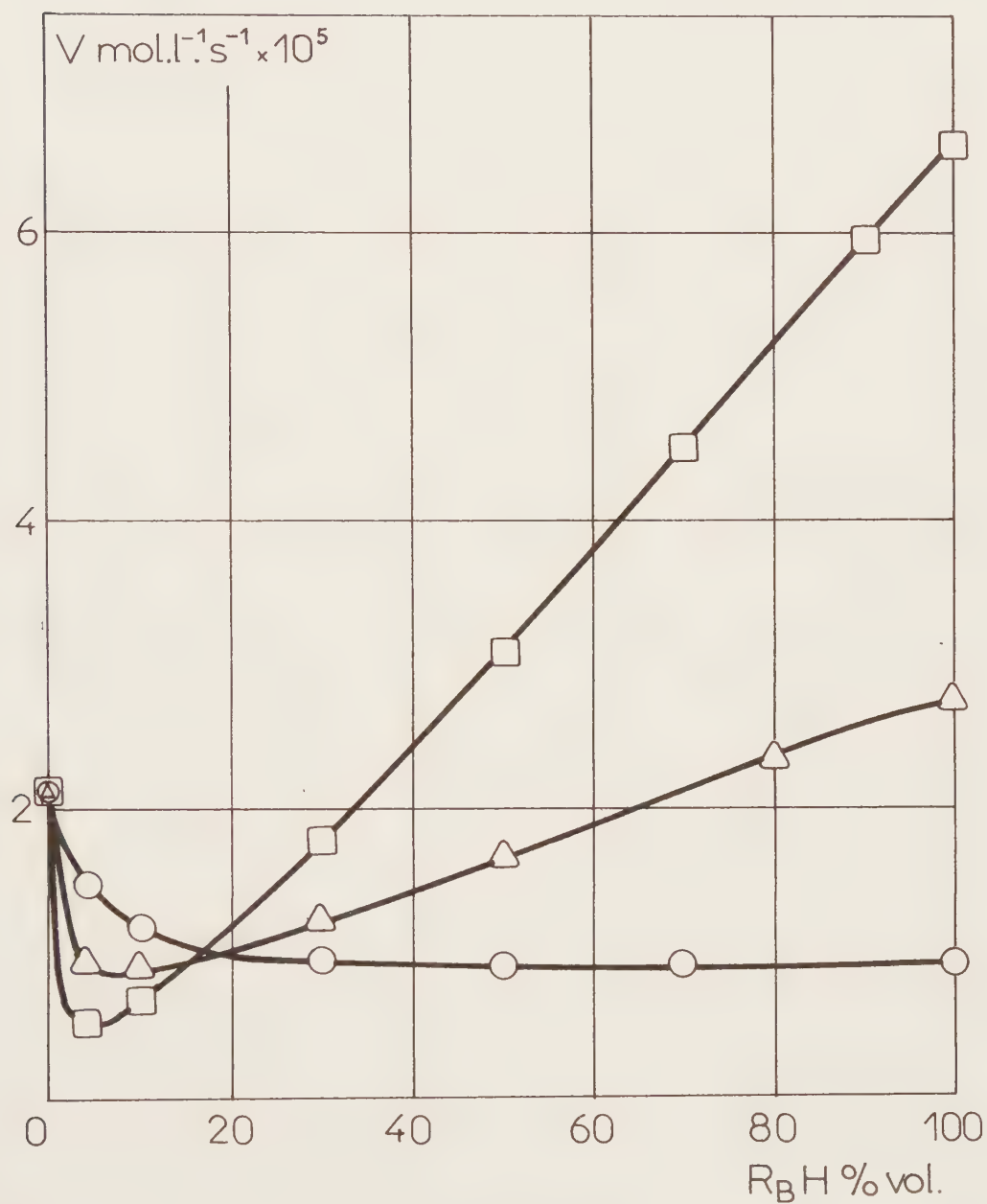
Figure 6 - Cooxydation des éthers entre eux



$t = 60^{\circ}\text{C}$; $[\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$

$\square$ $R_A H = \text{éther } \alpha\text{-méthylbenzylique}$ $R_B H = \text{éther isopropylique}$
 $\circ$ $R_A H = \text{éther n-butylique}$ $R_B H = \text{éther isopropylique}$

Figure 7 - Cooxydation des éthers avec le cumène ($R_A H$)

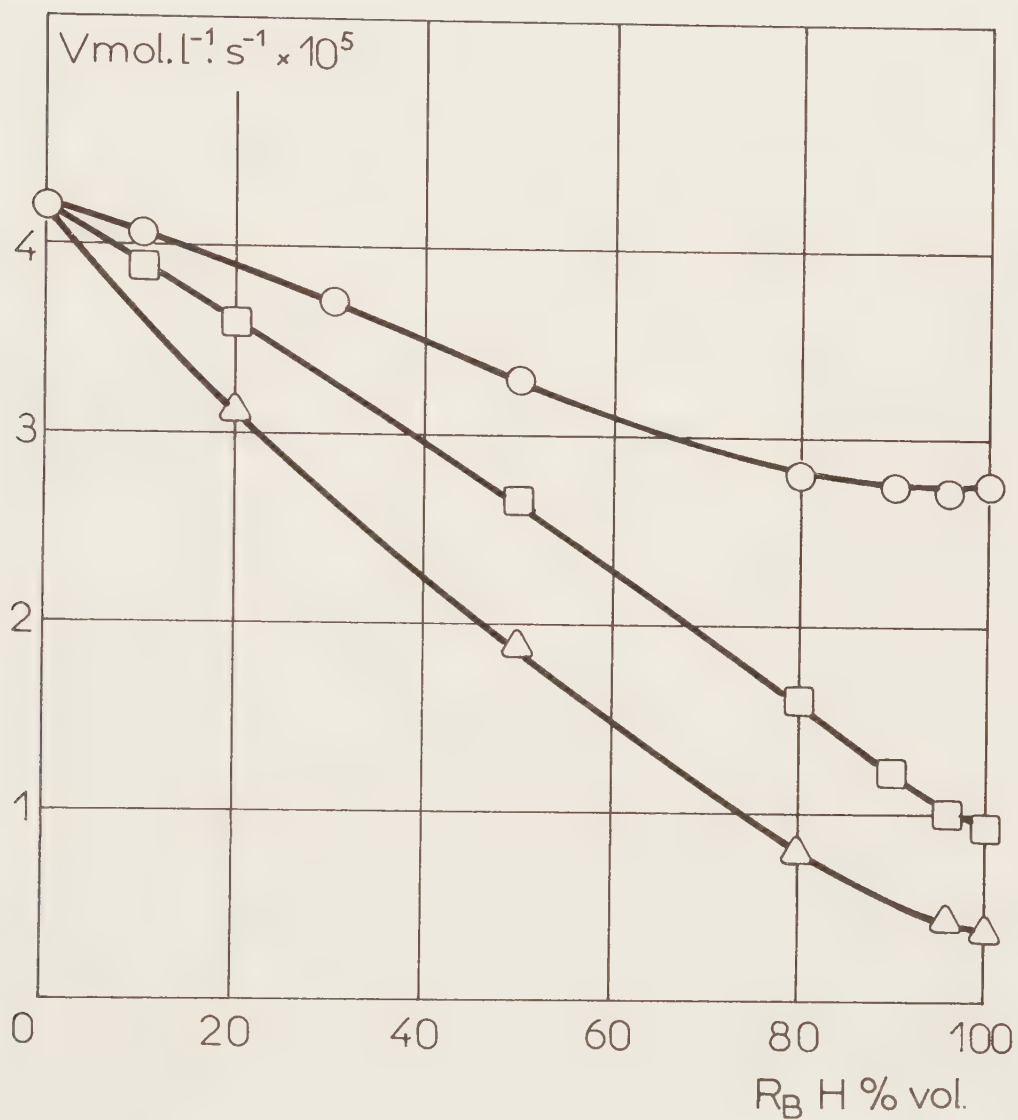


$t = 60^\circ C$; $[ADBN] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$

$\square R_B H = \text{éther benzylique}$; $\Delta R_B H = \text{tétrahydrofuranne}$

$\circ R_B H = \text{éther isopropylique}$

Figure 8 - Cooxydation des éthers avec le cyclohexène ($R_A H$)

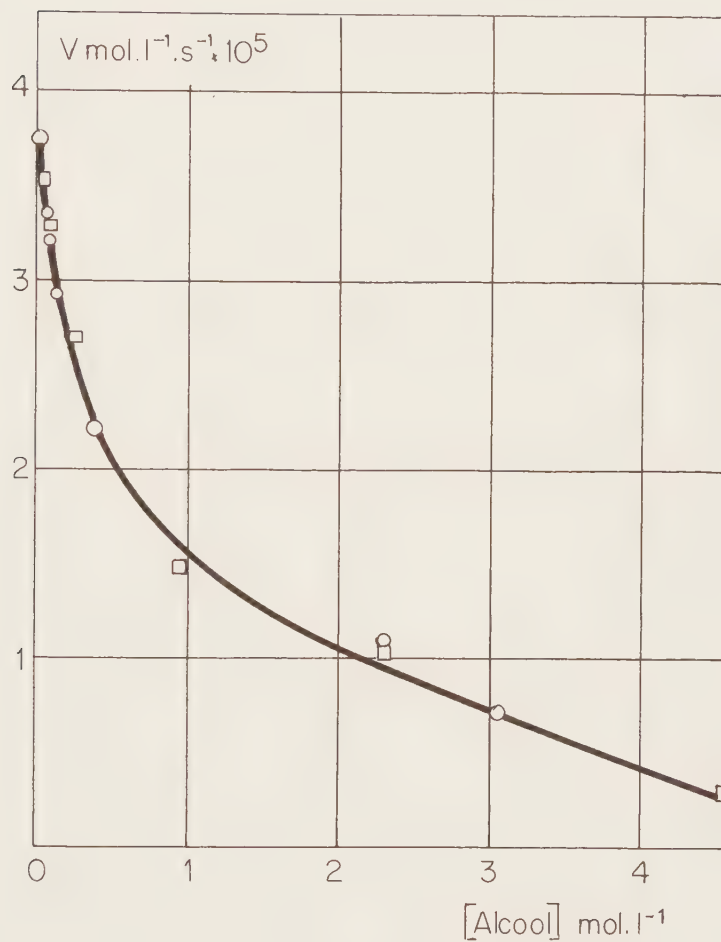


$t = 60^\circ\text{C}$; $[\text{ADBN}] = 0,06 \text{ mol.l}^{-1}$

o $R_B H$ = tétrahydrofuranne ; $\square$ $R_B H$ = éther isopropylique

Δ $R_B H$ = éther n-butylique

Figure 9 - Influence des groupements OH sur l'oxydation des polyéthylèneglycols

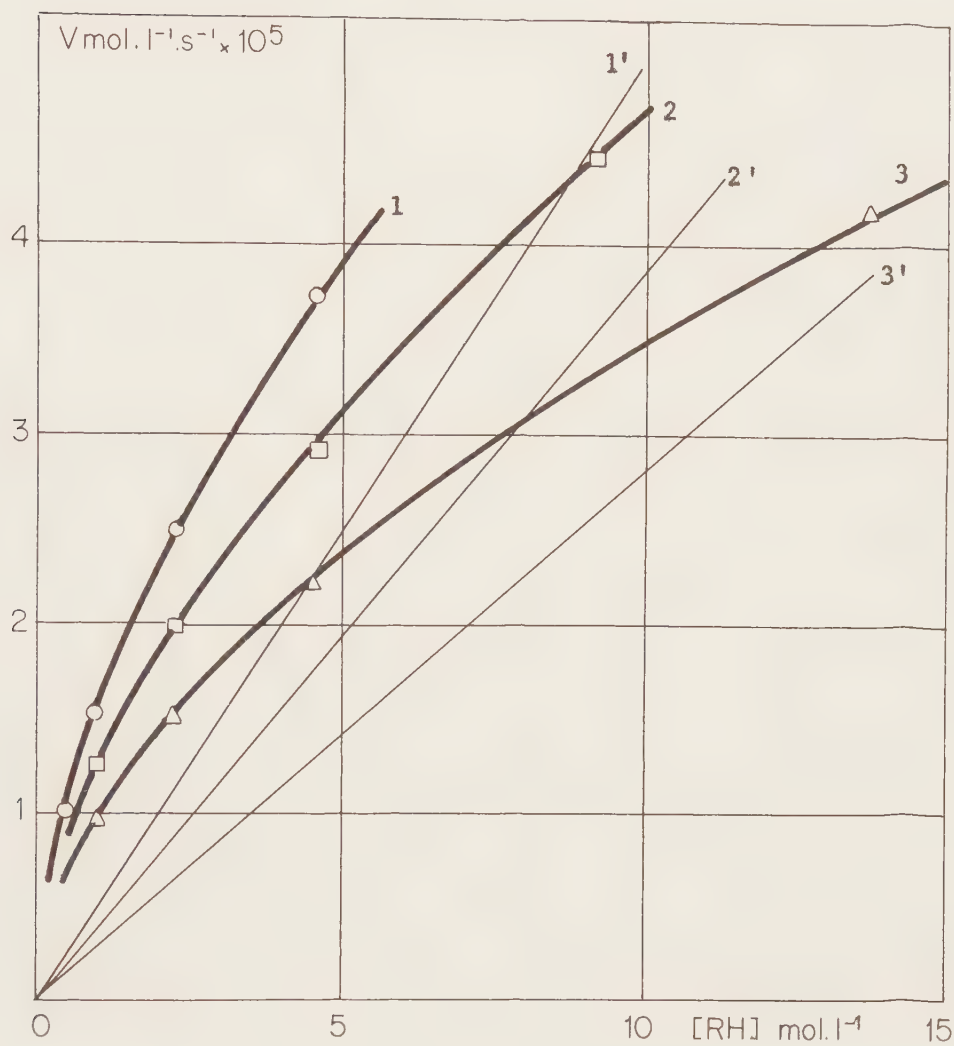


$t = 94^{\circ}\text{C}$; $[\text{RH}] = 4,56 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

○ PEG de différentes masses moléculaires

□ PEG (M = 25 000) + butanol-1

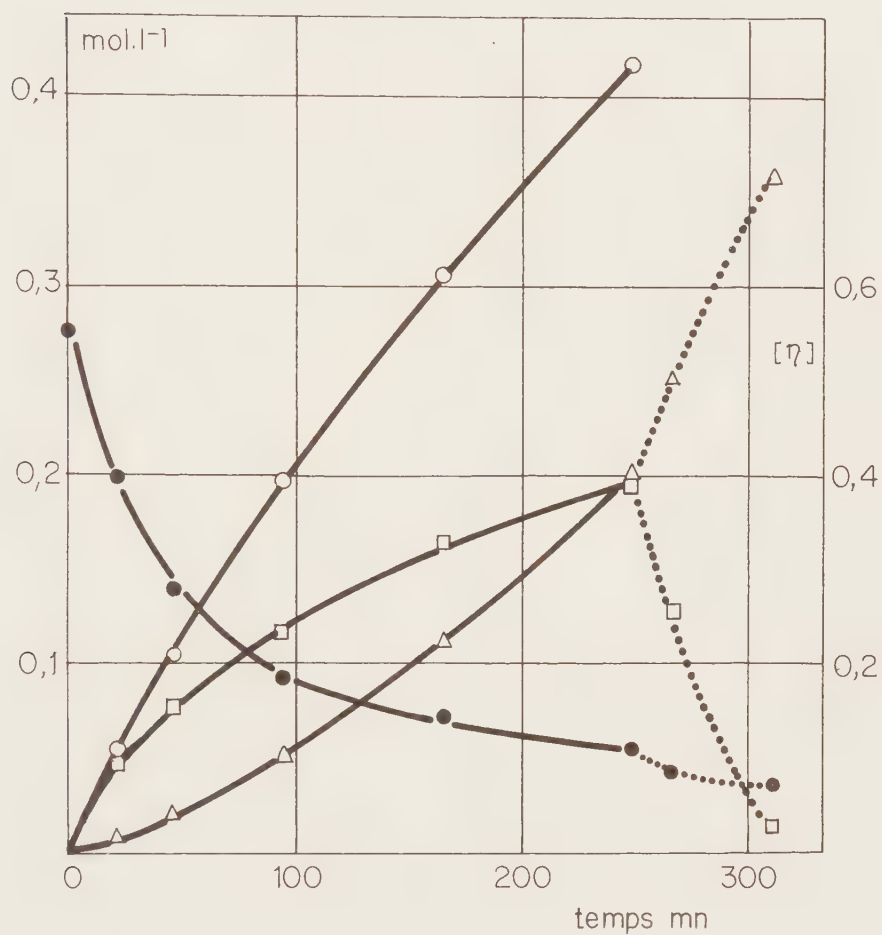
Figure 10 - Oxydation des polyéthylèneglycols



$t = 94^{\circ}\text{C}$; $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

	courbes expérimentales	droites théoriques
$\overline{M}_n = 25\ 000$	1 (o)	1'
$\overline{M}_n = 3\ 000$	2 (□)	2'
$\overline{M}_n = 1\ 000$	3 (Δ)	3'

Figure 11 - Dégradation du polyéthylèneglycol ($M_0 = 25\ 000$)



$t = 94^{\circ}\text{C}$; $[\text{RH}] = 4,56 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

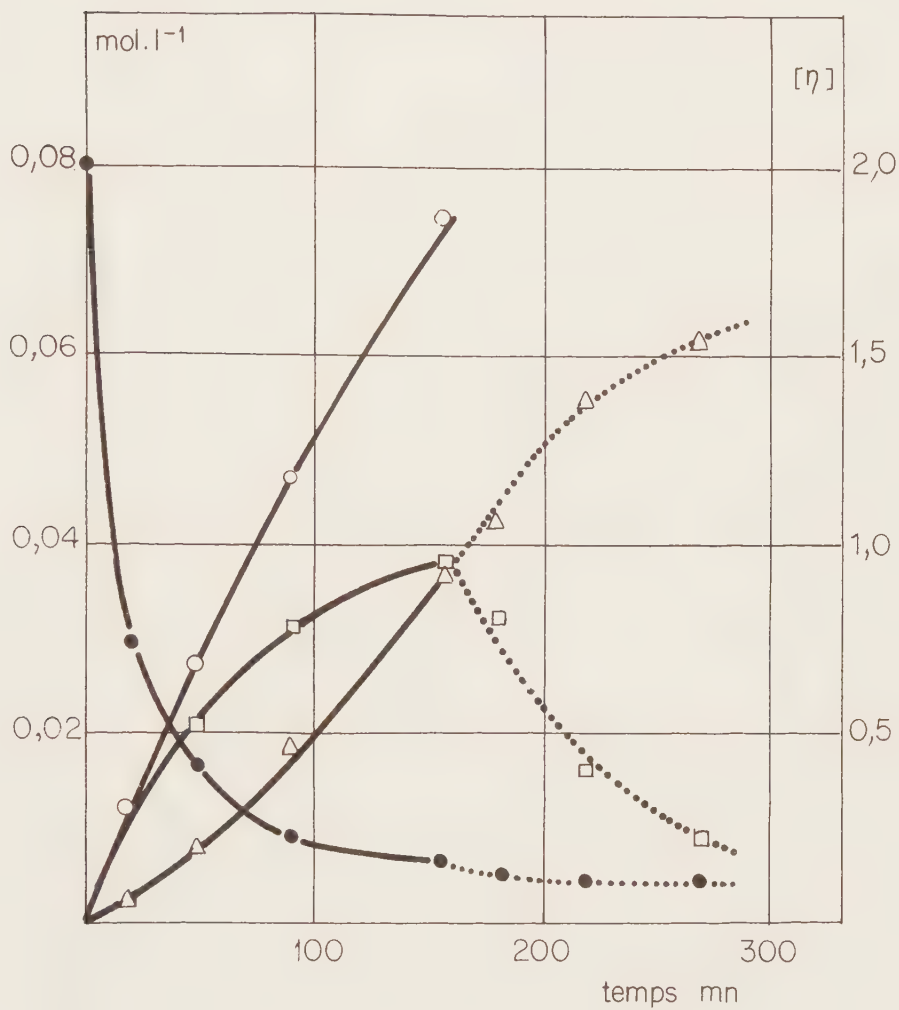
○ O₂ absorbé (mol.l⁻¹)

Δ [ester] (mol.l⁻¹)

□ O₂ actif (mol.l⁻¹)

● viscosité intrinsèque [η] (100 ml.g⁻¹)

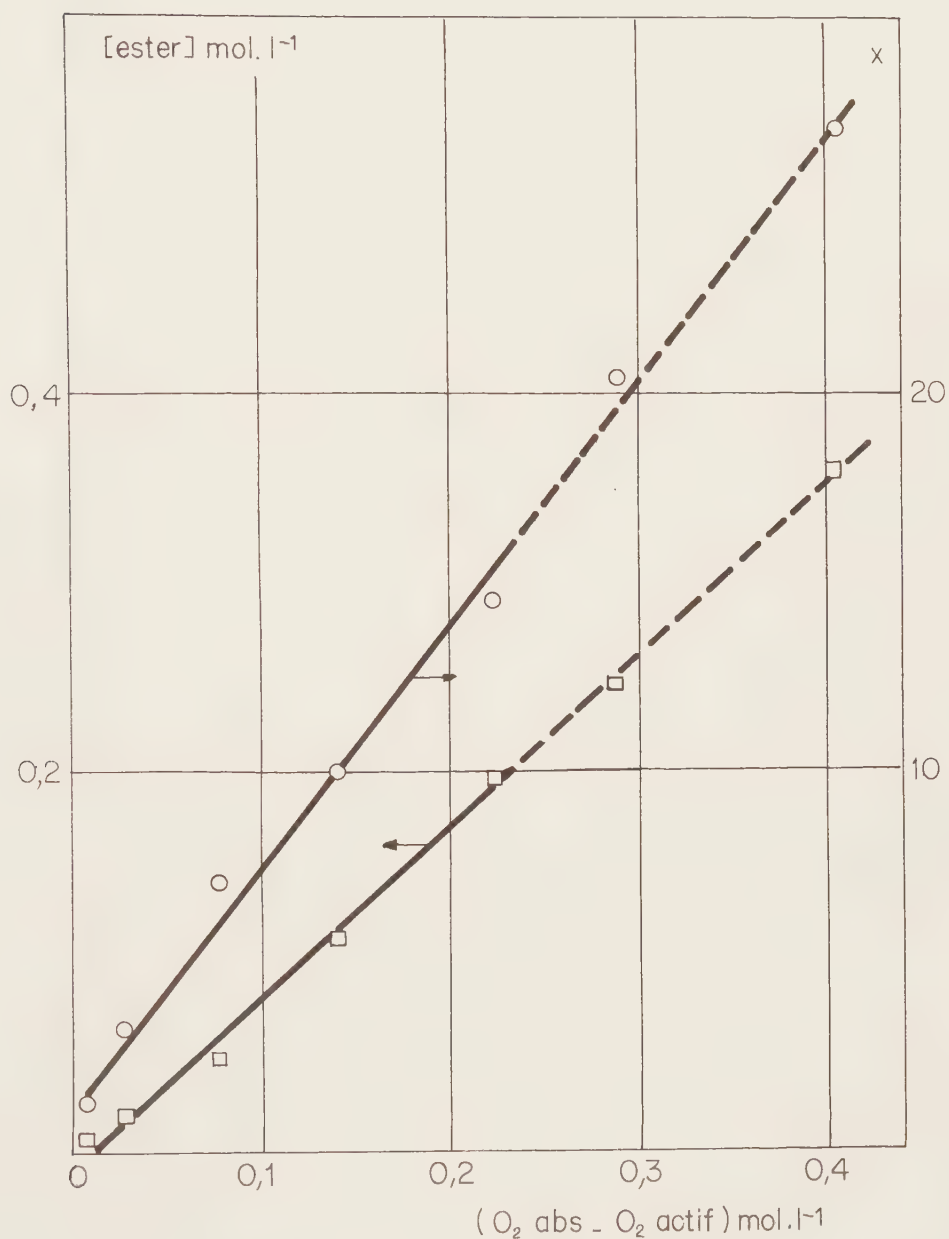
Figure 12 - Oxydation du polypropylèneglycol ($M_o = 10^6$)



$t = 84,4^{\circ}\text{C}$; $[\text{RH}] = 0,86 \text{ mol.l}^{-1}$; $[\text{ADCN}] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

- | | |
|---|---|
| ○ O ₂ absorbé (mol.l ⁻¹) | Δ [ester] (mol.l ⁻¹) |
| □ O ₂ actif (mol.l ⁻¹) | ● viscosité intrinsèque [η] (100 ml.g ⁻¹) |

Figure 13 - Dégradation du polyéthylèneglycol ($M_o = 25\ 000$)



$t = 94^\circ\text{C}$; $[RH] = 4,56 \text{ mol.l}^{-1}$; $[ADCN] = 0,03 \text{ mol.l}^{-1}$

o x (nombre de coupures)

□ [ester]

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE
ETATS EXCITES DE L'OXYGENE MOLECULAIRE

Vu et approuvé :
Paris, le 7 juin 1967
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

